PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 17. 1. September 1905. 6. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 18 am 6. September 1905.

INHALT:

Originalmitteilungen:
M. v. Smoluchowski, Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung. S. 529.
J. R. Januszkiewicz, Über einige neue Erscheinungen im Entladungsfelde der Influenzmaschine. S. 531.
A. v. Büky, Ein neues Vertikal-Intensitätsvariometer. S. 536.
K. v. Wesendonk, Über freie Energie. S. 545.
E. Bose, Bemerkungen über Julius Thomsens Messungen der Mischungswärmen von Säuren. S. 548.
H. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer. S. 553.
L. Tesař, Die Theorie der relativen Bewegung und ihre Anwendung auf Bewegungen auf der Erdoberfläche. S. 556.
A. Denizot, Erwiderung auf eine von Herrn Rudzki bezüglich meines Aufsatzes: „Theorie der relativen Bewegung" veröffentlichte Bemerkung. S. 559.
Besprechungen:
H. Ebert, Magnetische Kraftfelder S. 559.
J. Thomsen, Numerische und theoretische Resultate systematisch durchgeführter thermochemischer Untersuchungen. S. 560.
W. Ramsay, Moderne Chemie. I. S. 560.
Personalien. S. 560.
Gesuche. S. 560.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung.

Von M. von Smoluchowski.

I. In einer unlängst erschienenen[1]) Arbeit hat Herr Cruse recht interessante Versuchsresultate mitgeteilt, denenzufolge die bisher bekannten Gesetze der elektrischen Kataphorese in zweierlei Hinsicht zu erweitern resp. zu modifizieren wären: 1) Mit zunehmender Temperatur wächst die durch Tondiaphragmen pro Stromeinheit überführte Wassermenge (die sog. Wiedemannsche Konstante) bis zu einem Maximum (bei ca. 35—40°) und nimmt dann wieder ab; 2) dieselbe ist nur bei geringen Stromdichten wirklich konstant, bei größeren Stromdichten nimmt sie bis zu einem Maximum zu, um dann wieder rapid abzunehmen.

Bezüglich der theoretischen Interpretation dieser Resultate möchte ich nun bemerken, daß dieselben nicht, wie Cruse meint, mit der aus Helmholtz' Theorie folgenden Formel:

$$M = (\varphi_i - \varphi_a)\,\frac{\sigma\,\mathfrak{F}}{4\,\pi\,\mu} \qquad \cdots\cdots \quad (1)$$

in Widerspruch stehen, sondern sich sehr wohl mit derselben vereinigen lassen.

Allerdings wurde die Leitfähigkeit des benutzten destillierten Wassers sowie deren Änderung mit Temperatur und event. auch Zeit, von Cruse nicht speziell gemessen, und auch über die Temperatur-Abhängigkeit der Potentialdifferenz der Doppelschichte $\varphi_i - \varphi_a$ kann man nichts Bestimmtes voraussagen; wenn aber als Maßzahl des spezifischen Widerstandes σ die von Cruse beiläufig gemessenen Widerstände zwischen den Elektroden (resp. in deren Ermangelung die aus der Potentialdifferenz berechneten Widerstände) angenommen werden, und wenn man andererseits die genauen Werte der relativen Zähigkeit des Wassers (aus Landolt-Börnstein) für die betreffenden Temperaturen berücksichtigt, so erhält man für den Faktor $\frac{\sigma}{\mu}$ bei allen vier vom Verfasser angeführten Versuchsreihen ein Anwachsen bis zu einem Maximum, bei 29—40° (nur beim zweiten Versuch Abnahme und dann Anwachsen zu einem relativen Maximum) und dann wieder eine rasche Abnahme. Als Beispiel seien die betreffenden Werte für den in dieser Zeitschrift graphisch dargestellten Versuch angeführt:

t	9.5°	24.2°	31,0°	36,0°	40,2°	49,9°	65.8°
$\frac{\sigma}{\mu}$	405	491	476	498	488	363	296.

Eine quantitative Übereinstimmung mit der überführten Wassermenge ist natürlich bei dieser primitiven Berechnungsart gar nicht zu erwarten, aber qualitativ folgt ein ganz gleicher Gang aus Formel (1) und Beobachtung, unter Annahme eines konstanten $\varphi_i - \varphi_a$. Daß der Widerstand σ nicht der Zähigkeit proportional geht, ist wohl begreiflich, da er ja auch vom wechselnden Dissoziationsgrad abhängt. Ob aber der von Cruse beobachtete Gang eine ausnahmslose Regel bildet (z. B. auch für vollständig dissoziierte Elektrolyte gilt), ist von vornherein wohl nicht zu entscheiden.

Was nun die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Stromstärke anbelangt, könnte eine bei sehr großen Stromdichten auftretende Divergenz zwischen Beobachtung und jener Formel, welche als Grenzfall für schwache Ströme und daher „langsame" Bewegung abgeleitet wurde[1]), nicht überraschen. Trotzdem glaube ich, daß die von Cruse konstatierten Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz sich hinreichend als sekundäre Folgen der Stromwärme erklären lassen und somit auch hierin

1) Diese Zeitschr. **6**, 201—204, 1905; ausführlicher in einer Göttinger Dissertation: „Über die elektr. Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen (Pukallmasse)."

1) Smoluchowski, Bullet. Acad Cracovie 185, 1903.

jene Formel nicht widerlegen. Man bedenke nämlich, daß für den Verlauf der Erscheinung die Temperatur des Wassers innerhalb der Poren des Diaphragmas maßgebend ist, welche bedeutend höher sein muß als die von Cruse gemessene Mitteltemperatur des Wassers im Behälter. Eine ungefähre (etwas übertriebene) Abschätzung kann in folgender Weise geschehen: die Erwärmung des Wassers im linken Behälter während der ganzen ersten Versuchsreihe betrug 6,9°, im rechten Behälter 1,3°, der Quotient $\frac{6{,}9-1{,}3}{6{,}9+1{,}3}=0{,}68$ gibt den Bruchteil der gesamten Stromarbeit an, welcher auf die Erwärmung des die Diaphragmaporen passierenden Wassers entfällt. Somit folgt aus der Anzahl 5157 Watt und der pro Sek. übertretenden Wassermenge 16,5 gr eine Temperaturerhöhung von 51°, das ist im ganzen eine Temperatur von 68,5° für die größte Stromstärke. Daß bei dieser Temperatur eine Abnahme der überführten Wassermenge eintritt, ist nach den Resultaten des ersten Teiles selbstverständlich. Eine analoge Rechnung ergibt für die beobachteten Maximalwerte des Wiedemannschen Koeffizienten eine Diaphragmen-Temperatur von 50,2° bei der ersten und 40,7° bei der zweiten Versuchsreihe, in naher Übereinstimmung mit den Resultaten des ersten Teiles.

II. Einige Bemerkungen möchte ich auch anläßlich der von Cruse berührten Frage nach der Berechtigung der verschiedenen Theorien der Kataphorese und verwandter Erscheinungen anschließen. Helmholtz' Theorie ist hier nicht in ihrer ursprünglichen Form anwendbar, da sich diese nur auf den Fall Poiseuillescher Kapillarröhren bezog, sondern in der verallgemeinerten Form, welche ich loc. cit. angegeben habe. Diese Theorie stimmt im wesentlichen mit der Theorie Lambs überein, nämlich darin: daß die elektrischen Kräfte, welche auf die Ladung der an den Wänden anliegenden Doppelschicht angreifen, die Flüssigkeit gleichsam „an der Haut" weiterziehen. Der Unterschied betrifft lediglich die Voraussetzungen über die Dicke der Doppelschichte. Ist dieselbe hinreichend groß im Vergleich zu molekularen Dimensionen, so wird die tangentiale Bewegung der äußersten Flüssigkeitsschichte längs der Wand gemäß den Gleichungen für zähe Flüssigkeiten vor sich gehen, wie die erste der obigen Theorien annimmt. Ist dieselbe so klein, daß die Anwendung jener Gleichungen nicht mehr gestattet ist, so kann man doch immer noch annehmen, daß die geladene Grenzschichte mit einer der wirkenden Kraft proportionalen Geschwindigkeit sich bewegen wird, nur wird jetzt der Proportionalitätsfaktor nicht mehr a priori aus dem Zähigkeitskoeffizienten der Flüssigkeit ableitbar sein; dies ist die Bedeutung des bei Lamb an Stelle von $\frac{1}{\mu}$ auftretenden Faktors $\frac{l}{\mu d}$.

Bisher ist keine Erscheinung bekannt, welche eine Entscheidung zwischen beiden Theorien ermöglichen würde; um Formel (1) zu widerlegen, müßte man eine unabhängige Methode zur Bestimmung von $\varphi_i-\varphi_a$ besitzen; dagegen könnte ein umfangreiches Beobachtungsmaterial eventuell einen Wahrscheinlichkeitsbeweis gegen Lambs Formel ergeben, falls sich nämlich die aus obigen Formeln berechneten Potentialdifferenzen verschiedener Stoffe in eine Spannungsreihe einordnen ließen.

III. Bei dieser Gelegenheit möge eine, wie ich glaube, noch nicht bemerkte Folgerung dieser Theorien hervorgehoben werden, welche wohl einer direkten Verifizierung wert wäre. Es drängt sich nämlich die Frage auf, woher die infolge innerer Reibung der Flüssigkeit, namentlich in den Grenzschichten, erzeugte Wärme stammt, welche sich über die Joulesche Wärme superponieren muß. Offenbar aus der elektrischen Energie. Somit muß eine größere Elektrizitätsmenge hindurchgeleitet werden als ohne Wirkung der Oberflächenschichten.

Dies ist ohne weiteres klar, denn infolge Bewegung der Doppelschichtladung (oder geladener Ionen, was auf dasselbe hinauskommt) muß ein konvektiver Strom längs der Wände entstehen, dessen Größe sich z. B. für den einfachsten Fall einer zur Stromrichtung parallelen Röhre leicht ableiten läßt. Benutzen wir der Einfachheit wegen die Lambsche Bezeichnungsweise, so ist die Flächendichte der Elektrizität auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschichte vertreten: $\varepsilon=\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi d}$ und die Geschwindigkeit, welche unter Einfluß des Potentialgefälles $\frac{\partial V}{\partial x}$ zustande kommt: $v=\frac{l}{\mu}\varepsilon\frac{\partial V}{\partial x}$, somit der Oberflächenstrom per cm des Umfanges der Röhre:

$$\mathfrak{J}_s=\varepsilon v=\frac{l}{\mu}\left(\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi d}\right)^2\frac{\partial V}{\partial x} \quad \ldots (2)$$

Die relative Vermehrung der scheinbaren Leitfähigkeit muß betragen:

$$\frac{\mathfrak{J}_s}{\mathfrak{J}_q}=\frac{l}{\mu}\left(\frac{\varphi_i-\varphi_a}{4\pi d}\right)^2\frac{S\sigma}{\varphi},$$

wo S den Umfang, φ den Querschnitt der Röhre, σ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit bedeutet. Bei „isolierenden" Flüssigkeiten könnte die Wirkung dieser Oberflächenströme jene der Volumleitung leicht bei weitem überdecken, namentlich falls $\frac{S}{\varphi}$ (z. B. durch Ver-

wendung fein zerteilter Substanzen, Quarzwolle etc.) vergrößert wird. Diese Formel ließe sich dann zu einer quantitativen Schätzung von l resp. d (nach Helmholtz identisch) benutzen. Erscheinungen, welche sich derartig deuten lassen, sind ja öfters beobachtet worden, aber einwandfreie, insbesondere quantitative Versuche sind wohl nie gemacht worden. In ähnlicher Weise muß auch die Gegenwart eines an sich nicht leitenden Pulvers eine scheinbare Vermehrung der Leitfähigkeit bewirken.

Lemberg, Juli 1905.

(Eingegangen 14. Juli 1905.)

Über einige neue Erscheinungen im Entladungsfelde der Influenzmaschine.[1]

Von J. R. Januszkiewicz.

Es diente zu sämtlichen im folgenden beschriebenen Versuchen eine Voßsche Influenzmaschine (von W. Hirschmann in Berlin) mit einer 50 cm breiten rotierenden Glasscheibe und abgenommenen Franklintafeln. Die Pole bestanden aus zwei bis auf 15 cm voneinander verstellbaren vergoldeten Messingkugeln von 35 mm Durchmesser.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich die einander nächsten Punkte der Oberflächen dieser Kugeln als den (+), bezw. (—) Polscheitel, und die Richtung der dieselben verbindenden Geraden als die Entladungsrichtung bezeichnen; mögen außerdem die von vertikalen, parallelen, der Entladungsrichtung senkrechten Ebenen begrenzten, einander zugewandten Halbkugeloberflächen dieser Kugeln die (+), bezw. (—) Oberfläche, und die entsprechenden großen Kreise — der (+) bezw. (—) Equator heißen.

I. Einfluß der Nähe von festen Nichtleitern zu den Poloberflächen auf die Funkenentladung.

1. Besteht der Entladungsfunken aus einem einige mm langen weißen Teil an der (+) Oberfläche, einer längeren blauen Mitte und einem weißen Punkte an der (—) Oberfläche (ist also der Polabstand klein), und berührt man einen Punkt der (+) Oberfläche mit einem Nichtleiter, so hören die Funken zwischen den Polscheiteln auf, und die Berührungsstelle wird zum Ausgangspunkte der Funken. Verschiebt man dieselbe auf der (+) Oberfläche, so kann man den Funkenausgangspunkt bis zum (+) Poläquator ablenken. Solange der Ausgangspunkt seiner ursprünglichen Lage nahe ist, bleibt die Beschaffenheit der Funken unverändert, verschiebt man denselben mehr zum Äquator, wobei also die Funken länger werden, so werden sie auch zackig, verzweigt und verlaufen bogenförmig zu der Berührungsstelle symmetrischen Punkten der (—) Oberfläche.

Der Funkenaustrittspunkt auf der (—) Oberfläche läßt sich nur 2 bis 3 mm weit vom Polscheitel ablenken und kehrt bei weiteren Verschiebungen der Berührungsstelle in die ursprüngliche Lage zurück. Ist der angewandte Nichtleiter ein dünnes Glasstäbchen oder Röhrchen, so sind die aus der Berührungsstelle entspringenden Funken der ganzen Länge nach weiß.

2. Vollständig weiße, gerade Entladungsfunken (bei caeteris paribus etwas größeren Polabständen also) werden blau und verzweigt, wenn ein Nicht- oder Halbleiter die (+) Oberfläche berührt oder sich ihr bis auf 0,5—1 mm annähert. Die Funken, deren Ausgangspunkt dem Nichtleiter auf der ganzen (+) Oberfläche folgt, verlaufen konvex nach außen gebogen zu symmetrischen Stellen der (—) Oberfläche.

Meistens hat bei dieser Beschaffenheit der Funken ein Nichtleiter an der (—) Oberfläche keinen Einfluß auf die Entladung. Zuweilen jedoch, bei Bedingungen, die ich näher nicht ermitteln konnte, werden dabei die Funken durch einen leuchtenden Punkt an der Berührungsstelle und einen Glimmlichtfleck ihm gegenüber auf der (+) Oberfläche ersetzt.

3. Die mit einem kurzen Stiel an der (+) Oberfläche anfangenden, blauen, zackigen, verzweigten Funken, die bei größeren Polabständen (wenn Kondensatoren nicht angeschlossen sind) vorkommen, bilden keine selbständige Entladungsart, sondern vielmehr einen Spezialfall der in Rede stehenden Erscheinung, indem sie von Verunreinigungen der (+) Oberfläche (Oxydationsflecke, Staub) abhängen.

4. Wird der Polabstand so groß, daß selbständige (oder scheinbar selbständige) Entladungserscheinungen aufhören, so hat die Berührung der (—) Oberfläche mit Nichtleitern keinen Einfluß, damit aber die Empfindlichkeit der (+) Oberfläche verschwindet, ist ein viel größerer Abstand erforderlich.

Zuerst ruft die Berührung derselben (oder Annäherung) mit einem Nichtleiter Funken von der sub 3 beschriebenen Art hervor. Bei zunehmender Polentfernung werden sie aber allmählich kürzer, erreichen die (—) Oberfläche nicht mehr, allmählich werden dabei die eigentlichen Funken durch diffuses Licht ersetzt, das in trichterförmigen Büscheln aus der Umgebung des Berührungspunktes strahlt. Bei Polabständen endlich, die die maximale Funkenlänge fast ums Doppelte übertreffen, hören auch diese Erscheinungen auf.

1) Bericht des Verfassers über seine Arbeit aus „Elektritschestwo“ 1902 Nr. 15 und 16; sowie einige in der Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft gehaltene Vorträge.

5. Bei größeren Polabständen muß der Nichtleiter, mit dem die (+) Oberfläche berührt wird, eine gewisse Dicke (in der Entladungsrichtung) haben, um Funken hervorzurufen. Dieselben entstehen auch beim Gebrauch von dünneren Nichtleitern, nur müssen diese die (+) Oberfläche nicht berühren, sondern sich in einer gewissen, kleinen (0,5 bis 1,5 mm) Entfernung von derselben befinden. Nicht die Poloberfläche ist es nämlich, sondern eine ideelle Oberfläche, deren mit der Polentfernung zunehmender Abstand von der (+) Oberfläche immer sehr klein bleibt, von der aus ein fester Nichtleiter die Funkenentladung erleichtert. Somit wird es begreiflich, warum die sub 3 erwähnten Verunreinigungen bei solchen Polabständen zu wirken aufhören, bei denen die Berührung der (+) Oberfläche mit (aber viel dickeren!) Nichtleitern Funken hervorruft.

6. Daß die beschriebenen Versuche sich nicht etwa auf „Spitzenwirkungen" zurückführen lassen, ist wohl ohne weiteres klar, und dennoch ist man von der Ähnlichkeit der Erscheinungen sub 2, 3 und 4 mit den sogen. „Spitzenerscheinungen" betroffen. Nun ist aber die Analogie der Erscheinungen, zu denen eine aus einem elektrisierten Körper hervorragende Spitze Veranlassung gibt, einerseits, und andererseits denen, die an einer kleinen Öffnung in einer, den elektrisierten Körper umhüllenden, isolierenden Schicht beobachtet werden, noch größer, ja man könnte von Identität sprechen, nur mischen sich Kondensationserscheinungen im 2. Falle störend ein.

II. Anziehen von Nicht- und Halbleitern zu den Poloberflächen.

Die wohlbekannte Tatsache, daß Staub aus der Luft und Kohlteilchen aus dem Rauche sich auf den (besonders +) geladenen Teilen der Elektrisiermaschine anhäufen und auch nach Entladung derselben zu ihrer Oberfläche verhältnismäßig stark angeheftet bleiben, ist — meines Wissens — bis jetzt nicht vollständig erklärt. Weder weiß man, weshalb diese kleinen Körper, nachdem sie angezogen und somit gleichnamig elektrisiert worden sind, nicht abgestoßen werden, noch sieht man ein, warum sie nach der Entladung sich stärker angeheftet erweisen, als es gewöhnlicher, ohne Mitwirkung elektrischer Kräfte angesammelter Staub zu tun pflegt, noch kennt man den Grund ihrer Vorliebe zu den positiv elektrisierten Teilen. Es bleibt mit einem Worte die Frage, warum sie sich anders verhalten als Körper, von denen sie sich nur durch geringere Größe unterscheiden, — offen.

Ich habe nicht die Absicht, diese Fragen zu beantworten. Gestellt habe ich sie, da die Versuche, zu deren Beschreibung ich mich wende, verwandte Erscheinungen betreffen und durch die Zusammenstellung mit jener alltäglichen Beobachtung an Interesse zu gewinnen scheinen.

1. Nähert man zur (—) Oberfläche der etwas über die maximale Funkenlänge voneinander entfernten Pole einen leichten, aber nicht zu kleinen Nicht- oder Halbleiter (z. B. ein erbsen- bis walnußgroßes Stück ganz trockener hygroskopischer Watte), so wird er zum Pole angezogen und, nach stattgefundener Berührung, abgestoßen. Es gelingt trotz aller Mühe nicht, denselben sich zur (—) Oberfläche anheften zu lassen.

2. Ein ähnlicher Körper aber, nachdem er zur (+) Oberfläche genähert und angezogen wurde, bleibt zu derselben angeheftet und behält diese Lage solange die Maschine wirkt, und der Polabstand innerhalb gewisser Grenzen bleibt, deren untere mit demjenigen, bei welchem gerade weiße Funken vorkommen, zusammenfällt, während die obere bei denjenigen Polentfernungen eintritt, bei welchen Nichtleiter an der (+) Oberfläche Lichterscheinungen hervorzurufen aufhören, oft aber noch weiter liegt. Ist der Polabstand kleiner, so kann sich der Versuchskörper beiden Poloberflächen anheften, bei größeren — fällt er auch von der (+) Oberfläche ab. Hält man die Maschine plötzlich an, während der Körper der (+) Oberfläche angeheftet ist, so springt er augenblicklich auf die (—) Oberfläche über, um sofort wieder zurückgeworfen zu werden und nach einigen Sprüngen zum Boden zu fallen.

3. Indem sich an der (+) Oberfläche ein so angehefteter Körper befindet, kann ein anderer ebenso leicht und fast ebenso stark zur (—) Oberfläche angeheftet werden. Im Augenblicke, wo dieser mit der (—) Oberfläche in Berührung kommt, scheint jener sich dichter an die (+) Oberfläche anzuschmiegen, und ist es ein Stück Watte, so schrumpft es deutlich zusammen. Entfernt man nun den (—) Körper, so nimmt der (+) Körper seine frühere Lage und Gestalt an. Nimmt der Polabstand zu, so fällt der Körper vom (—) Pole ab, während der andere noch an seiner Stelle bleibt. Bei plötzlichem Stillstande der Maschine werden beide Körper sofort abgestoßen, treffen sich meistens in der Luft und fallen zu Boden.

4. Es heftet sich ein zur (—) Oberfläche angezogener Körper auch in dem Falle an, wenn sich an der (+) Oberfläche keiner befindet, dieselbe aber mit einer zum (—) Pole gerichteten Spitze versehen ist. Weder in diesem, noch in jenem Falle ist der elektrische Wind die einzige Ursache der Erscheinung.

5. Entfernt man den Körper von der (+) Oberfläche oder schiebt ihn auf derselben plötzlich etwas seitwärts, so wird derjenige vom (—)

Pole sofort abgestoßen. Oft springt er direkt zur (+) Oberfläche über und heftet sich ihr an. Dasselbe geschieht, wenn man die Spitze seitwärts dreht.

6. Hat man beiden Oberflächen je einen Körper angeheftet, so kann sich ein dritter der einen wie der anderen Oberfläche anheften lassen, springt aber bald von selbst von der Poloberfläche auf die dem anderen Pole zugewandte Oberfläche des schon vorhandenen Körpers und — ist es der (−) Pol — nach einigen Sekunden auf den gegenüberliegenden Körper an der (+) Oberfläche über.

7. Die sub 1, 2, 3, 4 und 5 beschriebenen Versuche gelingen mit allen Nicht- und den meisten Halbleitern, wenn auch nicht immer so leicht, wie mit Watte. Da sehr kleine Körper sich etwas anders verhalten und mit der Größe das Gewicht rasch zunimmt, ist man genötigt, die Körper aufzuhängen. Merkwürdig ist der störende Einfluß der Feuchtigkeit: ist das Wetter feucht und hat die Watte eine Stunde im Zimmer gelegen, so springt sie von einem Pol zum andern, ohne sich zu befestigen; Glimmerstückchen verhalten sich ebenso und werden nur nach langem Aufenthalt im Exsikkator oder nach tüchtiger Erwärmung auf ein paar Stunden „normal". Seiden- und besonders Glaswatte, mit denen, wenn sie trocken sind, die Versuche glänzend gelingen, verhalten sich andernfalls ganz eigentümlich.[1])

8. Das Verhalten von sehr kleinen Körpern aus nicht- bezw. halbleitenden Stoffen unterscheidet sich hauptsächlich dadurch von dem der größeren, daß hier alle Abstoßungsvorgänge viel schwächer ausgebildet sind.

III. Anziehen von Leitern zu den Poloberflächen.

Ein kleines, leichtes Metallstückchen von abgerundeter Form, an das untere, freie Ende eines Seidenfadens angebunden und zwischen die über die maximale Funkenlänge voneinander geschobenen Pole gebracht, wird zuerst rasch und unregelmäßig in verschiedenen Richtungen gestoßen. Es gelingt aber durch allmähliches Heben und Senken des oberen Endes des Fadens eine Lage zu finden, bei welcher diese Bewegungen aufhören. Der Faden bekommt die Form eines umgekehrten Fragezeichens, dessen konvexe Seite der (+) Oberfläche zugewandt ist, ohne jedoch dieselbe zu berühren, während das Metallkörperchen 1 bis 2 mm weit von der (—) Oberfläche in der Luft zittert. (Fig. 1).

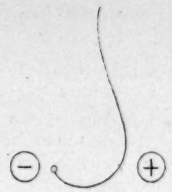

Fig. 1.

Das Metallkörperchen kann auch das untere Ende eines kleinen, leichten Hartgummipendels bilden. Zwischen den Polen beginnt es dann pendelartige Bewegungen von dem einen zum andern auszuführen. Mit großer Mühe gelingt es nun, eine schräge Stellung des Pendels zu finden, in welcher das Metallkörperchen 1 bis 3 mm weit von der (—) Oberfläche sehr rasch und in sehr kleinen Amplituden zittert, das Pendelchen aber im ganzen ruhig bleibt und diese Stellung ziemlich stabil behält. Es gibt auch eine zweite Ruhelage, wobei sich das Metallkörperchen 15 bis 20 mm weit von der (+) Oberfläche befindet, sie ist aber sehr schwer zu finden und sehr unstabil: nach einigen Sekunden fangen entweder die Pendelbewegungen an oder, was jedenfalls nicht sehr selten vorkommt, stellt sich das Pendelchen von selbst in die schräge Ruhelage am (—) Pole ein.

Die Einstellung des Metallkörperchens in die Ruhelage am (—) Pol wird durch ein zweites, parallel schwingendes Pendelchen mit einem Nichtleiter am unteren Ende außerordentlich befördert. Der Nichtleiter wird nämlich sofort zum (+) Pole angezogen und bleibt der (+) Oberfläche angeheftet, wonach auch das Metallkörperchen sich ohne Zögern zum Ruhepunkte bei der (—) Oberfläche begibt. Die Lagen der beiden Pendelchen sind verhältnismäßig sehr stabil und erhalten sich stundenlang.

Künstlich gelingt es, diese Lage umzukehren: führt man (mit der Hand) das Metallkörperchen zum (+) Pole, so wandert der Nichtleiter von selbst zum (—) Pole über. Es gelingt ziemlich leicht, eine Stellung zu finden, bei der der Nichtleiter ein paar mm weit von der (—) Oberfläche, das Metallkörperchen 15 bis 20 mm weit von der (+) Oberfläche in der Luft zittern, allein diese Lage ist eine äußerst unstabile: nach einigen Sekunden gehen die Pendelchen von selbst in die erste Lage zurück.

Es ist merkwürdig, daß man, indem die Pendelchen in der ersten (stabilen) Lage sind, sowohl das eine, wie das andere von dem betreffenden Pole in die Vertikalstellung führen oder ganz aus dem Entladungsfelde entfernen kann, ohne dadurch die Stellung des anderen zu beeinflussen. Sobald man aber eines der Pendelchen der Poloberfläche nähert, bei welcher das andere sich augenblicklich befindet,

1) Leider muß ich aus Raumerwägungen auf die Schilderung dieser Erscheinungen verzichten.

geht dieses von selbst zum freigewordenen Pole über.

IV. Einfluß akzessorischer Spitzen auf die Funkenentladung.

Seien A und B (Fig. 2) die Pole der Maschine, K eine in derselben Horizontalebene liegende, isolierte, um ihre Vertikalachse drehbare und mit einer horizontalen 10 bis 15 mm

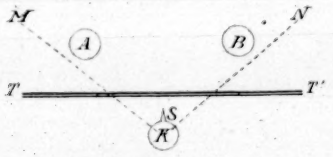

Fig. 2.

langen Spitze S versehene Metallkugel von ungefähr derselben Größe, wie die Polkugeln; TT' sei eine vertikale der Entladungsrichtung parallele Hartgummi- oder (von der Erde isolierte) Glastafel.

1. Befindet sich S innerhalb des Winkels MKN, so hat der Anschluß von K zum (+) Pole eine Abnahme der jeweiligen maximalen Funkenlänge, zum (—) Pole dagegen eine bis aufs Doppelte gehende Zunahme derselben zur Folge.

Es braucht dabei die Tafel TT' eigentlich nur die eine, der Kugel K ungleichnamig elektrisierte Polkugel und die entsprechende Hälfte der Entladungsstrecke vor S zu schützen. Auch können die Abstände der Pole und der Spitze von der Tafel sehr willkürlich gewählt sein, nur muß die erste nicht zu klein sein, da in diesem Falle die Tafel an und für sich als Nichtleiter die Entladungen befördern würde, und andererseits muß zwischen der Tafel und der Spitze eine Luftstrecke vorhanden sein, denn die Spitze hört auf zu wirken, wenn sie die Tafel berührt. Es hört diese Wirkung auch dann auf, wenn man K so dreht, daß S außerhalb eines in einzelnen Fällen etwas veränderlichen Winkels MKN zu liegen kommt.

2. Sind nun diese Bedingungen erfüllt und K mit dem (—) Pole verbunden, so entstehen zwischen den weit über die sonstige maximale Funkenlänge voneinander geschobenen Polen A und B rasch nacheinander kräftige in der Richtung zu TT' konvex gebogene, die Tafel jedoch nicht berührende, blaue, zackige Funken.

Dieselben werden aber allmählich seltener und bleiben nach einigen Minuten aus, obwohl sich scheinbar nichts im Apparate verändert hat. Sie erscheinen auch von selbst wieder, sobald man die Tafel TT' durch eine neue ersetzt, um wieder nach einigen Minuten aufzuhören. Die Tafeln scheinen sozusagen „müde" zu werden und stellt man eine „müde" gewordene Tafel zur Seite und läßt sie ca. 1 Stunde sich „erholen", so gelingt mit ihr der Versuch wieder. Das Abwischen einer „ermüdeten" Tafel dagegen stellt ihre Wirksamkeit nicht wieder her.

3. Die „Ermüdung" einer Tafel wird aber sofort beseitigt und kommt bei einer frischen gar nicht zum Vorschein, so daß man bei negativer Spitze die übergroßen Funken zwischen den Polen stundenlang ununterbrochen beobachten kann, wenn man in die Verbindung der Kugel K mit dem (—) Pole eine Funkenstrecke einschaltet.

Die erforderliche Länge derselben muß jedesmal durch Hin- und Herschieben der die Funkenstrecke bildenden Teile gefunden werden, wobei es sich erweist, daß sie eine ziemlich bestimmte ist. Die Krümmungsradien der die Funkenstrecke begrenzenden Oberflächen dürfen nicht unter ein gewisses Minimum sinken und sind sie sehr verschieden, so ist die Funkenstrecke nur in dem Falle wirksam, wenn die Oberfläche mit dem größeren Krümmungsradius das zu der Maschine nähere Ende derselben bildet.

4. Es gelingt, dieselben Erscheinungen zu beobachten, wenn man an Stelle der Glas- oder Hartgummitafel ein isoliertes Metallblatt stellt. Da nun von den scharfen Rändern eines solchen die von der negativen Spitze strömende Elektrizität in die Luft zerstreut wird und andererseits die Ableitung des (—) Pols zur Erde durch einen großen Widerstand (also auch durch eine Spitze und eine Luftstrecke) die maximale Funkenlänge zwischen den Polen bekanntlich vergrößert, so liegt der Gedanke nahe, den letztbeschriebenen Versuch, wie auch diejenigen mit nichtleitenden Tafeln als Einzelfälle dieses Ableitungsverfahrens zu betrachten. Nun ist das erste bestimmt richtig, das zweite sehr problematisch.

5. Will man durch Annäherung einer zur Erde abgeleiteten Spitze zum (—) Pol die maximale Funkenlänge zwischen den Polen vergrößern, so gelingt dies nur bei einem sehr bestimmten Abstande der Spitze vom Pole, den man jedesmal mit Mühe findet. In dem beschriebenen Versuche mit dem Metallblatte ist es nun auch so: die einzig passenden Entfernungen des Blattes von den Polen und der Spitze von diesem gelingt es jedesmal nur sehr schwer zu finden. Dagegen können diese Entfernungen, wie gesagt, bei nichtleitenden Tafeln in sehr weiten Grenzen willkürlich gewählt werden.

6. Folgender an und für sich interessanter Versuch scheint mir zugunsten der Meinung, daß beim Gebrauch nichtleitender Tafeln ein anderer komplizierterer Vorgang stattfindet, in

noch höherem Maße zu sprechen, als die dabei vorhandene Freiheit in der Wahl der Entfernungen. Die durch eine negative Spitze hinter einer nichtleitenden Tafel erzeugten übergroßen Funken werden nämlich nicht unterbrochen, wenn man unmittelbar an die eine oder die andere Oberfläche der Tafel eine andere nichtleitende Tafel anlegt und hören sofort auf, wenn sich zwischen den Tafeln eine 2 bis 3 mm dicke Luftschicht befindet.

V. Einige Eigenschaften des positiven Lichtbüschels.

1. Der aus einer mit dem (+) Pole verbundenen Spitze bei genügend starker Elektrisierung strahlende Lichtbüschel kann, wie bekannt, bei allen möglichen Orientierungen der Spitze in Bezug auf den (−) Pol vorhanden sein. Es hat aber wohl ein jeder bemerkt, daß, indem man die Spitze nach verschiedenen Richtungen dreht, der Lichtbüschel meistens bald auftritt und dann rasch durch einen leuchtenden Punkt ersetzt wird.

Es erweist sich bei genauer Beobachtung, daß der Lichtbüschel bei denjenigen Orientierungen der Spitze verschwindet, bei welchen auf ihrer Verlängerung in nicht allzu großer Entfernung sich eine entgegengerichtete, mit dem (−) Pole, der Erde oder gar einem (isolierten) Leiter von großer Kapazität in Verbindung stehende Spitze befindet, oder auch, unter Umständen, (vid. I. 6) ein Nichtleiter das Analogon einer Metallspitze bildet. Letzteres ist nämlich bei Orientierungen der Spitze zum (−) Pole hin die weitaus häufigste Ursache der Erscheinung.

Die Empfindlichkeit dieser — möchte ich sagen — „Lichtbüschelspitzenreaktion" ist eine ganz erstaunliche, wie es aus einigen Beispielen ersichtlich wird. Man kann wohl einer positiven Spitze gegenüber aus 12—15 cm Entfernung einen reinen Finger ausstrecken, ohne damit den Lichtbüschel zu beeinflussen. Hatte man aber vorher mit der Fingerspitze eine in Gebrauch gewesene Feile berührt, so wird bei diesem Versuche der Lichtbüschel in einen leuchtenden Punkt sich verwandeln. Das an der Fingerspitze angeheftet gebliebene Metallspänchen zu finden wird wohl selten gelingen, es genügt aber, die Fingerspitze mit einem Lappen gut auszuwischen, damit sie ihren Einfluß auf den Lichtbüschel verliere. Oft kommt es vor, daß ein aus einer zum 20 bis 30 cm entfernten, glatten und runden (−) Pole gerichteten positiven Spitze längere Zeit strahlender Lichtbüschel plötzlich und scheinbar ohne Veranlassung durch einen leuchtenden Punkt ersetzt wird. Untersucht man nun sorgfältig die (−) Poloberfläche, so findet man ein oder mehrere Staubteilchen und bekommt den Lichtbüschel wieder, nachdem man sie weggeblasen hat, jedenfalls aber nachdem man den (−) Pol abwischt.

Es bestehen gewisse Verhältnisse zwischen dem Flächeninhalt der in der Richtung der Spitze gekehrten freien Oberfläche des Leiters, aus dem die Spitze hervorragt, der Länge der Spitze und ihrem Abstande von der anderen einerseits, und der gegenseitigen Wirkung der Spitzen andererseits, die es mir, mit den mir zur Verfügung stehenden Versuchsmitteln, festzustellen kaum je gelingen wird. Folgende gröbere Verhältnisse lassen sich leicht bemerken:

Damit der positive Lichtbüschel in der oben geschilderten Weise sich verhält, muß die Länge der eigentlichen (+) Spitze bei einem bestimmten Flächeninhalte der aus der Verlängerung der Spitze sichtbaren Oberfläche des dieselbe tragenden Leiters nicht über ein gewisses Maximum gehen. Also z. B. eine aus einer Kugel von 5 cm Durchmesser normal hervorragende Spitze muß nicht länger als etwa 1,5 bis 2,0 cm sein. Ist sie länger, so gelingt es den aus ihr ausstrahlenden Lichtbüschel mit einer entgegengerichteten (−) Spitze nicht mehr zu löschen, sondern es verändert sich bei den betr. Versuchen nur die Form desselben.

Was nun kürzere Spitzen anbetrifft, so steht folgendes fest: bei zunehmender Länge der (+) Spitze und wachsenden Abständen muß die (−) Spitze, um den Lichtbüschel zu löschen, auch an Länge zunehmen, wenn auch viel langsamer.

2. Folgender Versuch fällt ziemlich unerwartet aus und zeigt auch die große Empfindlichkeit des positiven Lichtbüschels. Es stehen 20 cm voneinander entfernt zwei isolierte Messingkugeln von 5 cm Durchmesser. In der die Zentren derselben verbindenden Geraden liegt eine aus der einen Kugel hervorragende 1 mm lange Spitze. Diese Kugel ist mit dem (+) Pole, die andere mit dem (−) Pole verbunden. Aus der Spitze strahlt ein Lichtbüschel. Nun schieben wir aus der anderen Kugel allmählich eine in derselben Geraden liegende der ersten entgegengerichtete Spitze heraus. Es erweist sich, daß der positive Lichtbüschel erlöscht, wenn die negative Spitze ca. 0,05 mm lang ist. Nun stellen wir in der Mitte zwischen den beiden Kugeln ein dichtes zur Erde abgeleitetes Messingnetz senkrecht zur Spitzenlinie. Der Lichtbüschel an der (+) Spitze erscheint wieder, es genügt aber die (−) Spitze auf 0,07 herauszuschieben, um ihn wieder zu löschen. Stellen wir nun dicht neben dem ersten ein zweites auch zur Erde abgeleitetes Netz, so wird der wiedererschienene Lichtbüschel durch eine weitere Verlängerung der negativen Spitze bis auf ca. 0,08 mm wiederum gelöscht. Sobald aber die beiden Netze voneinander, sei es nur auf 5 mm Entfernung, geschoben werden, ist es

nicht mehr möglich, den Lichtbüschel durch eine, wenn auch noch so große, Verlängerung der (−) Spitze irgendwie zu beeinflussen.

3. Ist eine Spitze mit dem (+) Pole verbunden, und strahlt aus ihr ein Lichtbüschel, so wird derselbe kleiner, wenn man eine Funkenstrecke in der Verbindung der Spitze mit dem (+) Pole einschaltet. Dabei wird aber der Einfluß, den eine entgegengerichtete mit dem (—) Pol, der Erde oder einer großen Kapazität verbundene Spitze auf den Lichtbüschel hat, diametral umgekehrt, indem sie eine erhebliche Verstärkung desselben hervorruft. Besteht zwischen der Spitze und dem (+) Pole die kleinste Funkenstrecke, so ist es unmöglich, den positiven Lichtbüschel mit einer negativen Spitze zu löschen. Indem er im Gegenteil dabei stärker wird, verändert sich auch seine Beschaffenheit: anstatt des diffusen Lichttrichters bildet sich ein Büschel feiner verzweigter Lichtstreifen.

4. Es wurde die Analogie der Erscheinungen an Metallspitzen und Öffnungen in Isolatoren angedeutet (I, 6). Dieselbe läßt sich auch auf dem Gebiete der Lichtbüschelerscheinungen sehen, indem die geschilderten Versuche ebensogut gelingen, wenn die betr. Leiter mit einer isolierenden Schicht bezogen sind, und in derselben kleine Öffnungen vorhanden sind. Allein die Schicht muß sehr dünn sein, sonst bekommt man die Erscheinungen, die an langen Spitzen beobachtet werden.

St. Petersburg, den 13. Juni 1905.

(Eingegangen 16. Juni 1905)

Ein neues Vertikal-Intensitätsvariometer.

Von Aurel von Büky.

Dem Verfasser dieser Zeilen gelang es, ein neues Vertikal-Intensitätsvariometer zu konstruieren, welcher sich nach Zeugnis der bereits ein halbes Jahr hindurch gemachten Beobachtungen nach jeder Hinsicht gut bewährt hat, und sich vielmals besser und vertrauenserweckender zeigte, wie die bis jetzt gebrauchten.

Die Beobachtung der Vertikal-Intensität wird in O'-Gyalla durch dieses Instrument schon vorgenommen, so daß wir die Publizierung desselben für zeitgemäß erachten.

Figur 1 zeigt das Schema des Instrumentes. Der bewegliche Teil desselben enthält zwei miteinander fest verbundene M_1, M_2 Magnete, die fast gleiche Momente haben; diese sind mit entgegengesetzten Polen untereinander gelegt, so daß diese Nadelkombination nahe astatisch ist. Dieses Nadelpaar hängt an einer Bifilaraufhängung, gleich dem einzelnen Magnete des bifilaren Hor.-Intensitätsvariometers. In einer gewissen Entfernung von diesen Nadeln

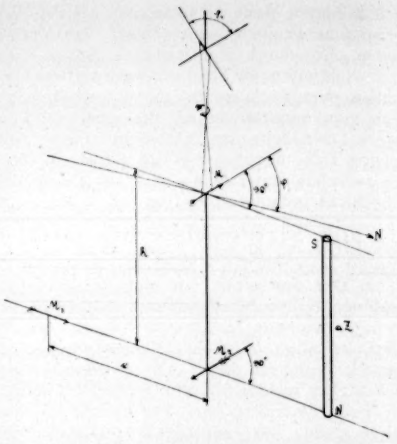

Fig. 1.

unter dem Winkel 90° ist ein vertikales Weicheisendrahtbündel angebracht (in Messingrohr eingeschlossen).

In diesem Weicheisen wird durch die vertikale Komponente des Erdmagnetismus Magnetismus induziert, so daß dasselbe an seinem unteren Ende einen *N*-Pol und an dem oberen einen *S*-Pol erhält.

Mit dieser Einrichtung erreichen wir demnach folgendes:

1. Die hor. Intensität beeinflußt unser Variometer nur sehr wenig, weil derselbe aus einem astatischen Nadelpaare besteht. (In der Praxis kann man diesen Einfluß bei den normalen Intensitätsvariationen ganz vernachlässigen).

2. Unser Instrument folgt auch den Deklinationsveränderungen wegen seiner Astatizität nicht.

3. Aus gleichem Grunde braucht man bei der Aufstellung des Instrumentes auf den Meridian nicht besonders zu achten. (Es genügt, dasselbe nur nach Augenmaß normal auf den Meridian aufzustellen).

4. Die auf beide Nadeln ausgeübten Momente des Weicheisens addieren sich, weil der *N*-Pol desselben auf die eine Nadel, der *S*-Pol hingegen auf die andere wirkt, und die Nadeln mit entgegengesetzten Polen zueinander gestellt sind, so daß das Instrument im vollsten Maße zur Messung der vertikalen Intensität geeignet ist.

Das auf diese Weise eingerichtete Instrument hat aber noch einen gewissen Temperaturkoeffizienten. Zu dessen Vernichtung ist der kompensierende Magnet M_3 auf der anderen

Seite des schwingenden Nadelpaares, in der vorausberechneten Entfernung e, und in der ersten Gaußschen Lage zur Nadel M_2 angebracht und zwar aus demjenigen Grunde, daß dessen aus den Temperaturvariationen entstehenden Momentänderungen gerade die bei den anderen Teilen des Instrumentes aus demselben Grunde eintretenden Momentvariationen vernichten sollen.

Unsere erste Frage ist nun: In welcher Richtung soll der Kompensiermagnet sein Moment ausüben?

Einigen wir uns darin, daß, von oben angesehen, das in der Richtung der Uhrzeiger wirkende Moment als positiv + anzunehmen ist.

Wenn wir noch keinen Kompensiermagneten haben, wirken auf das schwingende Nadelpaar: das Weicheisen mit dem Momente $+ m_1$
die hor. Intensität „ „ „ $- m_2$.

Wollen wir unser Instrument genügend empfindlich machen, so muß

$$m_1 > m_2$$

sein, also kann der Moment m_2 den Moment m_1 nicht equilibrieren, so daß der Moment m_3 des Bifilars in gleicher Richtung mit demjenigen von m_2 arbeiten muß. Also:

$$m_1 - m_2 - m_3 = 0. \qquad (1)$$

Dieser Gleichgewichtszustand bleibt aber nur bei einer gewissen Temperatur aufrecht.

Bei einer Vergrößerung der Temperatur

verkleinert sich m_1 mit $\triangle m_1$
„ „ m_2 „ $\triangle m_2$
vergrößert „ m_3 „ $\triangle m_3$

so daß

$$\left.\begin{array}{l} m_1 - \triangle m_1 - (m_2 - \triangle m_2) - \\ (m_3 + \triangle m_3) \neq 0 \end{array}\right| \qquad (2)$$

von der 2. Gleichung die 1. abgezogen, bleibt

$$- \triangle m_1 + \triangle m_2 - \triangle m_3 \neq 0. \qquad (3)$$

Dadurch jedoch, daß

$$m_1 > m_2$$

und sowohl die Veränderung von m_1 als auch von m_2 von den Temperaturkoeffizienten derselben schwingenden Magneten abhängt, so ist auch

$$\triangle m_1 > \triangle m_2,$$

hieraus wissen wir auch schon das, daß

$$- \triangle m_1 + \triangle m_2 - \triangle m_3 < 0 \qquad (3a)$$

Damit wir hier keinen negativen Wert, sondern Null erhalten, finden wir für nötig, daß die Veränderung $\triangle m_1$ des Momentes m_1 von Kompensiermagneten M_3 positiv sei, was nur dadurch möglich ist, wenn der Moment m_1 selbst negativen Wert hat.

Den Kompensiermagnet müssen wir daher so anbringen, daß er auf das Nadelpaar dem Weicheisenmomente entgegengesetzt wirken soll. (Vorausgesetzt, daß das Weicheisenmoment, der Notwendigkeit entsprechend, schon á priori größer, als der Moment der hor. Intensität ist.)

Aus der Gleichung (3a) wissen wir fernerhin, wann das Instrument noch unter-, und wann schon überkompensiert ist, das heißt, wann der Kompensiermagnet noch zu weit entfernt von dem Nadelpaare, und wann schon zu nahe demselben ist.

Die Gleichung (3a) sagt gleichzeitig folgendes, daß, solange wir überhaupt noch keinen Kompensiermagnet anbringen, das ist, wenn das Instrument überhaupt noch nicht kompensiert ist, ein negatives Moment auf das Nadelpaar wirkt, welches sich in derartiger Richtung verdreht, wie wenn sich die Vertikal-Intensität verkleinert hätte.

Wir können daher als Regel für das Verhalten des Apparates aussagen:

Wenn der Variometer bei wachsender Temperatur sich in solcher Richtung verdreht, wie wenn die Vertikal-Intensität sich verkleinert hätte, ist derselbe noch nicht auskompensiert.

Und nun gehen wir auf die Berechnung über: rechnen wir nämlich jene Entfernung e aus, in welcher wir den Kompensiermagnet anbringen sollen, damit das Instrument keinen Temperaturgang habe, und rechnen wir gegebenenfalls die Empfindlichkeit desselben aus.

A. Die Berechnung der Entfernung e.

Der schwebende Teil bei der Temperatur Null ist in der gezeichneten Ruhelage, somit ist die algebraische Summe der auf ihn wirkenden Momente Null.

Auf den schwebenden Teil wirken:

a) Die vert. Komponente des Erdmagnetismus (Z) mit dem Momente $+ a (M_1 + M_2) Z$.[1])

b) Die Bifilaraufhängung mit dem Momente $- b \varphi_1$.[2])

c) Die hor. Komponente des Erdmagnetismus (H) mit dem Momente $- H (M_1 - M_2) \sin \varphi$.

d) Der Magnet M_3 mit seinem auf den Magnet M_2 ausgeübten Momente $- \frac{M_2 M_3}{e^3}$.[3])

e) Der Magnet M_3 mit seinem auf den Magnet M_1 ausgeübten Momente $+ \frac{M_1 M_3}{(e^2 + h^2)^{3/2}}$.[4])

Weil die Nadel sich im Ruhezustand befindet:

$$\left.\begin{array}{l} a (M_1 + M_2) Z - b \varphi_1 - H (M_1 - M_2) \\ \sin \varphi - \frac{M_2 M_3}{e^3} + \frac{M_1 M_3}{(e^2 + h^2)^{3/2}} = 0 \end{array}\right| \qquad (4)$$

1) a ist der Induktionskoeffizient des Weicheisens, welcher von der Qualität und der Entfernung desselben abhängt.

2) b ist der Torsionsmoment des Bifilars, entsprechend 1° Torsion.

3) Siehe die Werke von Lamont, Wild usw.

4) Weil hier die Nadel M_3 in der Entfernung $(e^2 + h^2)^{1/2}$ von der Mitte der Nadel M_1 liegt.

Die Gleichung (4) gilt nur so lange, bis sich der Apparat in einer Umgebung von der Temperatur 0° befindet.

Wenn sich nun die Temperatur um 1° erhöht, dann

verändert sich das Moment M_1 auf $M_1(1-\alpha_1)$
M_2 „ $M_2(1-\alpha_2)$
M_3 „ $M_3(1-\alpha_3)$

das Torsionsmoment der Bifilaraufhängung b auf $b(1+\beta)$

die Entfernung e^3 auf $e^3(1+3\delta)$
$(e^2+h^2)^{3/2}$ auf $(e^2+h^2)^{3/2}(1+3\delta)$.[1])

Indem wir die Auskompensierung des Variometers annehmen, halten sich die derart veränderten Momente ebenfalls in Gleichgewicht.

Die Gleichung (4) verändert sich wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} &a[M_1(1-\alpha_1)+M_2(1-\alpha_2)]Z-b(1+\beta)\varphi_1 \\ &-H[M_1(1-\alpha_1)-M_2(1-\alpha_2)]\sin\varphi \\ &-\frac{M_2M_3}{e^3}[1-(\alpha_2+\alpha_3+3\delta)]+\frac{M_1M_3}{(e^2+h^2)^{3/2}} \\ &[1-(\alpha_1+\alpha_3+3\delta)]=0.^2) \end{aligned}\right| \quad (5)$$

Von (5) die Gleichung (4) abgezogen:

$$\left.\begin{aligned} &-aZ(M_1\alpha_1+M_2\alpha_2)-b\beta\varphi_1+H\sin\varphi \\ &(M_1\alpha_1-M_2\alpha_2)+\frac{M_2M_3}{e^3}(\alpha_2+\alpha_3+3\delta) \\ &-\frac{M_1M_3}{(e^2+h^2)^{3/2}}(\alpha_1+\alpha_3+3\delta)=0. \end{aligned}\right| \quad (6)$$

Hiervon eliminieren wir noch $b\beta\varphi_1$ mit der Gleichung 4):

$$-b\beta\varphi_1=\beta\left|-a(M_1+M_2)Z+H(M_1-M_2)\sin\varphi+\frac{M_2M_3}{e^3}-\frac{M_1M_3}{(e^2+h^2)^{3/2}}\right|.$$

Das in (6) substituierend:

$$\left.\begin{aligned} &-aZ[M_1(\alpha_1+\beta)+M_2(\alpha_2+\beta)] \\ &+H\sin\varphi[M_1(\alpha_1+\beta)-M_2(\alpha_2+\beta)] \\ &+\frac{M_2M_3}{e^3}(\alpha_2+\alpha_3+3\delta+\beta) \\ &-\frac{M_1M_3}{(e^2+h^2)^{3/2}}(\alpha_1+\alpha_3+3\delta+\beta)=0. \end{aligned}\right| \quad (7)$$

Diese Gleichung werden wir am leichtesten mit dem Regula falsi lösen.

Wir nehmen gleichzeitig an, daß

$$(e^2+h^2)^{3/2}=ne$$

und lösen die Gleichung nach e^3

$$\left.\begin{aligned} e^3=&\frac{M_2M_3(\alpha_2+\alpha_3+3\delta+\beta)}{a[M_1(\alpha_1+\beta)+M_2(\alpha_2+\beta)]Z} \\ &-\frac{M_1M_3}{n^3}(\alpha_1+\alpha_3+3\delta+\beta) \\ &-H[M_1(\alpha_1+\beta)-M_2(\alpha_2+\beta)]\sin\varphi. \end{aligned}\right| \quad (7a)$$

Diese Lösung ist nur dann endgültig, wenn wir den Wert n richtig gewählt haben. Wenn indessen auf das n von der Gleichung

$$n=\frac{e}{(e^2+h^2)^{1/2}} \quad (7b)$$

ein anderer Wert herauskommt, so substituieren wir diesen neuen Wert in die Gleichung (7a), worauf wir dann aus dem neuberechneten e auf das n einen näheren Wert bekommen.

Nach zwei bis drei Proben werden wir obige Gleichung mit genügender Genauigkeit lösen können, wie sich aus dem Rechenbeispiele ergeben wird.

B. Die Ableitung und Analyse der Empfindlichkeit $\frac{\triangle Z}{\triangle\varphi}$ des Instrumentes.

Nehmen wir in der Gleichung (4) statt

$$Z \ldots Z+\triangle Z$$
$$\varphi_1 \ldots \varphi_1+\triangle\varphi$$
$$\varphi \ldots \varphi-\triangle\varphi$$

$$a(M_1+M_2)(Z+\triangle Z)-b(\varphi_1+\triangle\varphi)-H(M_1-M_2)\sin(\varphi-\triangle\varphi)-\frac{M_2M_3}{e^3}+\frac{M_1M_3}{(e^2+h^2)^{3/2}}=0.$$

Wir entwickeln sie, rechnen mit $\triangle\varphi$, als mit sehr kleinem Werte, und ziehen die Gleichung (4) daraus ab:

$$\left.\begin{aligned} &a(M_1+M_2)\triangle Z=\triangle\varphi[b \\ &-H(M_1-M_2)\cos\varphi] \\ &\frac{\triangle H}{\triangle\varphi}=\frac{b-H(M_1-M_2)\cos\varphi}{a(M_1+M_2)} \end{aligned}\right| \quad (8)$$

b von (4) rechnend:

$$b=\frac{a(M_1+M_2)Z-H(M_1-M_2)\sin\varphi}{\varphi_1}-\frac{M_2M_3}{e^3}+\frac{M_1M_3}{n^3e^3}$$

in derselben rechnen wir aus (7) das

$$\left(-\frac{M_2M_3}{e^3}+\frac{M_1M_3}{n^3e^3}\right)$$

aus:

$$-\frac{M_2M_3}{e^3}+\frac{M_1M_3}{n^3e^3}=[-aZ(M_1+M_2)+H\sin\varphi(M_1-M_2)]\frac{\alpha+\beta}{\alpha+\alpha_3+\beta+3\delta}.^1)$$

Nach den Substitutionen und Vereinfachungen:

$$b=\left[\frac{aZ(M_1+M_2)}{\varphi_1}-\frac{H(M_1-M_2)\sin\varphi}{\varphi_1}\right]\frac{\alpha_3+3\delta}{\alpha+\alpha_3+\beta+3\delta}$$

Dies substituierend in (8) nach den Vereinfachungen bekommen wir endlich:

1) Weil wir die entsprechenden Temperaturkoeffizienten der Magnete mit α, den des Bifilars mit β und den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Messings mit δ bezeichnen.

2) Wir rechnen mit den Temperaturkoeffizienten sogleich als mit sehr kleinen Werten.

1) Mit der Substitution $\alpha_1 \leqq \alpha_2 \leqq \alpha$.

$$\left.\begin{aligned}\frac{\triangle Z}{\triangle \varphi} &= \left|\frac{Z}{\varphi_1} - \frac{H \sin\varphi}{a \,.\, \varphi_1}\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\right| \\ \frac{\alpha_3 + 3\,\delta}{\alpha + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta} &- \frac{H\cos\varphi}{a}\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\end{aligned}\right\} \quad (8a)$$

Daraus ersieht man, dass je größer der Torsionswinkel φ_1 ist, um so kleiner wird $\frac{\triangle Z}{\triangle \varphi}$, d. h. um so empfindlicher das Instrument. Der Torsionswinkel φ_1 jedoch der Bifilaraufhängung, weil der Kompensiermagnet ein mit der Bifilaraufhängung in gleicher Richtung wirkendes Drehmoment auf die Nadeln ausübt, wird desto kleiner, um so näher wir den Kompensiermagnet bringen.

Mit der Annäherung des Kompensiermagnetes verliert das Instrument an Empfindlichkeit.

Die Gleichung (8a) zeigt uns auch das an, daß bei dem Gebrauche gewisser Magneten die Empfindlichkeit auch eine obere Grenze hat.

Deshalb schreiben wir beide Relationen auf den Fall $\varphi = 90^0$ über, wie es bei dem Apparate auch das praktischste ist:

$$\left.\begin{aligned}e^3 &= \frac{M_2 M_3 (\alpha_2 + \alpha_3 + 3\,\delta)}{a\,[M_1(\alpha_1 + \beta) + M_2(\alpha_2 + \beta)]}\,Z \\ &- \frac{M_1 M_3}{n^3}(\alpha_1 + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta) \\ &- H\,[M_1(\alpha_1 + \beta) - M_2(\alpha_2 + \beta)]\end{aligned}\right| \quad (9)$$

wo $$n = \frac{e}{(e^2 + h^2)^{1/2}}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\triangle Z}{\triangle \varphi} &= \left|\frac{Z}{\varphi_1} - \frac{H}{a \,.\, \varphi_1}\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\right| \\ &\frac{\alpha_3 + 3\,\delta}{\alpha + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta}\end{aligned}\right| \quad (10)$$

Analysieren wir ein wenig die letztere Gleichung!

Das $\frac{H}{a \,.\, \varphi_1}\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}$ können wir neben dem $\frac{Z}{\varphi_1}$ vernachlässigen.

$$\frac{\triangle Z}{\triangle \varphi} \backsimeq \frac{Z}{\varphi_1}\,\frac{\alpha_3 + 3\,\delta}{\alpha + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta}.$$

Da ist
Z ein bestimmter Wert,
$\frac{\alpha_3 + 3\,\delta}{\alpha + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta}$ ebenfalls ein bestimmter wirklicher Bruch bei gewissen Magneten.

Den Winkel φ_1 können wir bei gewöhnlichen Bifilaren nicht über 120^0 nehmen, so daß bei $\varphi = 120 \,.\, \frac{\pi}{180}$ wir die größte Empfindlichkeit bekommen.

C. Die Gleichung des Instrumentes bei veränderlicher hor. und vert. Intensität, und Kritisierung derselben.

Nehmen wir wieder die Gleichung (4):

$$a\,(M_1 + M_2)\,Z - b\,\varphi_1 - H(M_1 - M_2)\sin\varphi - \frac{M_2 M_3}{e^3} + \frac{M_1 M_3}{n^3 e^3} = 0$$

statt Z nimmt man $Z + \triangle Z$
H $H + \triangle H$
φ $\varphi - \triangle \varphi$
φ_1 $\varphi_1 + \triangle \varphi$.

Diese Werte substituierend, ziehen wir die Grundgleichung davon ab:

$$\left.\begin{aligned}&a\,(M_1 + M_2)\,\triangle Z - b\,\triangle\varphi \\ &- \triangle H\,(M_1 - M_2)\sin\varphi + H(M_1 - M_2) \\ &\cos\varphi\,\triangle\varphi = 0\end{aligned}\right| \quad (11)$$

bei $\varphi = 90^0$

$$\triangle Z\,(M_1 + M_2)\,a - \triangle H\,(M_1 - M_2) = \triangle\varphi\,b$$

$$\triangle\varphi = \frac{a}{b}\,(M_1 + M_2)\,\triangle Z - \frac{M_1 - M_2}{b}\,\triangle H$$

$$\triangle\varphi = A\,\triangle Z - B\,\triangle H \quad (12)$$

wo $$\left.\begin{aligned}A &= a\,\frac{M_1 + M_2}{b} \\ B &= \frac{M_1 - M_2}{b}\end{aligned}\right|$$

Die Variation der vert. Intensität gibt jedoch die Gleichung

$$\triangle Z = \frac{1}{A}\,\triangle\varphi + \frac{B}{A}\,\triangle H \quad (12a)$$

Im Falle $M_1 = M_2$ gibt das Instrument nur die Variationen der vert. Intensität an, denen der hor. Intensität folgt es nicht, weil $B = 0$, ebenso bleibt es unempfindlich gegen die Deklinationsvariationen, einerseits, weil das Nadelpaar astatisch ist, andererseits wieder, weil es nahe vertikal zum magnetischen Meridian aufgestellt ist, wie ein gewöhnliches Bifilarmagnetometer.

Wir können zwar nicht mit absoluter Genauigkeit erreichen, daß $M_1 = M_2$ sei, aber leicht durchführbar ist, daß die normalen Variationen der hor. Intensität keine wahrnehmbaren Ausschläge bei unserem Instrument geben.

D. Die Graduierung des Instrumentes und deren Ausführung.

Die Graduierung geschieht mit einem an Fig. 2 skizzierten Gestelle[1]), welches 2 Hülsen besitzt, auf beide Hülsen kann man eine Magnetnadel legen. Diese Hülsen sollen so stehen, daß, wenn wir die Graduiernadel M_1 in die Hülse I legen, so liege dieselbe in der die vertikale Entfernung der Nadeln M_1, M_2 halbierenden Ebene, in der Hülse II wieder genau über der beweglichen Nadel stehe.

Wie können wir die genaue Lage der Hülse I finden?

1) Das zweckmäßigste ist, dasselbe in die Säule des Apparates einzugipsen.

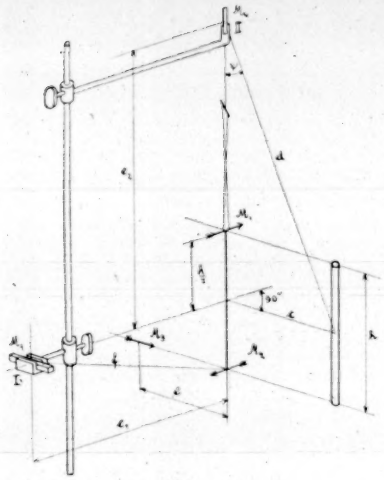

Fig. 2.

Nachdem wir die Nadel M_4 in der Hülse I untergebracht haben, können wir durch entsprechendes Heben oder Senken leicht die Lage finden, in welcher die Nadel M_4 keine Wirkung auf die Nadeln M_1, M_2 ausübt.

Jetzt wirkt der Magnet M_4 auf die Nadeln M_1, M_2 mit gleichen Drehmomenten, nur in entgegengesetzter Richtung. Wir können neben Vernachlässigung der oberen Glieder aussagen, daß das Moment von M_4

$$\text{auf die Nadel } M_1 \ \ldots \ m_1 = \frac{M_1 M_4}{a_1^3}$$

$$M_2 \ \ldots \ m_2 = \frac{M_2 M_4}{a_2^3}$$

ist. (Siehe Figur 3.)

(Der Fehler dieser Vernachlässigung kann auf die Differenz der Momente keine Wirkung haben, weil dieselben sehr nahe gleich sind.)

$$\frac{M_1 M_4}{a_1^3} - \frac{M_2 M_4}{a_2^3} = 0.$$

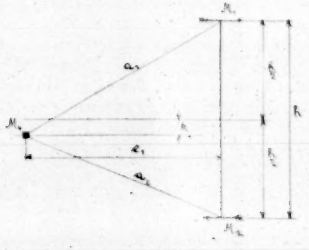

Fig. 3.

Daraus:

$$\frac{a_1}{a_2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3}$$

Nach Figur 3:

$$a^2_1 = \left(\frac{h}{2} + k\right)^2 + e_1^2 = \frac{h^2}{4} + e_1^2 + hk$$

$$a^2_2 = \left(\frac{h}{2} - k\right)^2 + e_1^2 = \frac{h^2}{4} + e_1^2 - hk$$

$$\frac{a_1^2}{a_2^2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3} = \frac{e_1^2 + \left(\frac{h}{2}\right)^2 + hk}{e_1^2 + \left(\frac{h}{2}\right)^2 - hk}$$

sei $e_1^2 + \left(\frac{h}{2}\right)^2 = f^2$ dann

$$k = \frac{f^2}{h} \cdot \frac{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3} - 1}{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3} + 1} \qquad (13)$$

Wir müssen also die Hülse I von ihrer aus dem Nullausschlag gefundenen Lage gegen die stärkere Nadel mit der aus Gleichung (13) ausgerechneten Entfernung k verschieben, dann wird der in derselben angebrachte Magnet genau in der gewünschten die Entfernung der Nadeln M_1, M_2 halbierenden Ebene liegen. Die Hülse II können wir mit Hilfe eines Senkels mit genügender Genauigkeit über das Magnetpaar M_1 M_2 unterbringen, weil hier nach der Erfahrung eine sogar 2—3 mm große Verschiebung von der Mitte noch keine besondere Wirkung hat. (Kaum verändert es den Ausschlag mit 2—3 %).

Die Entfernung e_1 kann man leicht mit Hilfe von zwei Senkeln messen (bis 0,5 mm Genauigkeit), deren Schnur wir durch die Mitte der Hülsen I resp. II durchlassen.

e_2 ist auch leicht meßbar, entweder mit Kathetometer oder mit Hilfe horizontal ausgespannter Schnüre. Um die Graduierung ausrechnen zu können, schreiben wir die Gleichung (11) auf den Fall $\varphi = 90^0$ über:

$$\left.\begin{aligned} b \triangle \varphi = a\,(M_1 + M_2) \triangle Z \\ - (M_1 - M_2) \triangle H \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Die Graduierung geschieht wie folgt:

a) Wir lenken mit der Graduiernadel M_4 aus der Entfernung e und der zweiten Gaußschen Lage ein gewöhnliches Deklinationsvariometer ab, einmal gegen W, dann nach Umlegen der Nadel auch gegen E. Die zwei Ausschläge sind:

$$\triangle n', \ \triangle n'' \text{ Skalenteil (pars).}$$

b) Wir lenken unser Instrument mit derselben Nadel M_4 ab, diese in die Hülse I legend, ebenfalls in beiden Richtungen. Die Ausschläge:

$$\triangle n'_1, \ \triangle n''_1.$$

c) Den Magnet in die Hülse II gegeben,

einmal mit dem N-Pol nach unten, dann nach oben, bekommen wir ebenfalls zwei Ausschläge. (Weil die Nadel M_4 in dem Weicheisen Magnetismus induziert.) Die Ausschläge:

$$\triangle n'_2,\ \triangle n''_2.$$

Wir können aus den sechs Ausschlägen genau die Gleichung des Instrumentes bestimmen und zwar geben die ersten vier die Empfindlichkeit gegen die hor. Intensität, von den ersten und letzten Paaren wieder bekommen wir die gegen die vert. Intensität. Die Empfindlichkeit gegen die hor. Intensität wird nach der von Mascart kontemplierten Methode berechnet. Die Nadel M_4 lenkt den Deklinationsvariometer aus der zweiten Gaußschen Lage aus:

$$e^3 \frac{H}{M_4} tg\,\varphi = 1$$

und daraus:

$$M_4 = e^3 H\, tg\,\varphi$$

bei uns ist:

$$\varphi^{\text{Bogenminuten}} = \varepsilon \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2}$$

(ε ist der Ausschlagswinkel in Bogenminuten für 1 pars).

Da der Ausschlagswinkel klein ist, darf man den Bogen anstatt des Tangenten nehmen.

$$tg\,\varphi = 0{,}000\,291\,\varphi' = 0{,}000\,291 \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2}\varepsilon$$

$$M_4 = e^3 H \left| 0{,}000\,291 \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2}\varepsilon \right|$$

Der Magnet M_4 wirkt auf die Magneten M_1 M_2 aus der Entfernung:

$$f = \left[e_1^2 + \left(\frac{h}{2}\right)^2 \right]^{1/2}$$

also die von ihm bewirkte Intensitätsveränderung in den Mittelpunkten der Nadeln wird

$$\frac{M_4}{f^3} = \left(\frac{e}{f}\right)^3 H \left[0{,}000\,291 \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2} \cdot \varepsilon \right] \Bigg\} \quad (14a)$$

Diesen Wert werden wir statt $\triangle H$ einleiten in Gleichung (14), statt $\triangle Z$ wieder Null, weil während dieser Zeit die vert. Intensität unverändert geblieben ist, $\triangle \varphi$ finden wir aus den Ausschlägen $\triangle n'_1$, $\triangle n''_1$:

$$\triangle \varphi = \frac{\triangle n'_1 + \triangle n''_1}{2}.$$

Wird also:

$$b \frac{\triangle n'_1 + \triangle n''_1}{2} = -\left(\frac{e}{f}\right)^3 H \left[0{,}000\,291 \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2} \right] \varepsilon (M_1 - M_2)$$

und daraus:

$$B = \frac{M_1 - M_2}{b}{}^{1}) = \left. - \frac{\triangle n'_1 + \triangle n''_1}{\triangle n' + \triangle n''} \left(\frac{f}{e}\right)^3 \frac{1}{H \cdot 0{,}000\,291 \cdot \varepsilon} \right\} \quad (15)$$

Die Empfindlichkeit gegen die vert. Intensität bekommen wir nach folgender Überlegung: Der Magnet M_4 übt in dem Weicheisen die

$$2 \frac{M_4}{d^3} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \psi\right)^{2})$$

induzierende Kraft aus, wohin wir das d und $\sin^2 \psi$ bekommen, wie folgt:

$$d = (e_2^2 + c^2)^{1/2} \qquad \sin^2 \psi = \left(\frac{c}{d}\right)^2 \Bigg\} \quad (16)$$

(Siehe Fig. 2.)

Die induzierende Kraft daher:

$$M_4 \frac{2d^2 - 3c^2}{d^5} = e^3 H \left| 0{,}000\,291 \cdot \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2} \right| \varepsilon \frac{2d^2 - 3c^2}{d^5} \Bigg\} \quad (16a)$$

Diese Kraft entspricht in Gleichung (14) dem Werte $\triangle Z, \triangle H = 0$ und $\triangle \varphi = \frac{\triangle n'_2 + \triangle n''_2}{2}$, weil den Ausschlag nur die durch Nadel M_4 herbeigeführte vert. Intensitätsveränderung verursacht hat.

Aus (14) wird also

$$b \frac{\triangle n_2' + \triangle n_2''}{2} = a (M_1 + M_2) e^3 H \left| 0{,}000\,291 \frac{\triangle n' + \triangle n''}{2} \right| \varepsilon \frac{2d^2 - 3c^2}{d^5}.$$

Daraus:

$$A = \frac{a (M_1 + M_2)^3}{b}{}^{3}) = \frac{\triangle n_2' + \triangle n_2''}{\triangle n' + \triangle n''} \left| \frac{1}{e^3} \frac{d^5}{2d^2 - 3c^2} \frac{1}{H \cdot 0{,}000\,291 \cdot \varepsilon} \right. \quad (17)$$

Wenn wir auch bei dem Deklinationsvariometer einen zur Hülse I ähnlichen festen Halter benutzen, dann können die Teile

$$\left(\frac{f}{e}\right)^3 \frac{1}{H \cdot 0{,}000\,291 \cdot \varepsilon} = b \Bigg\} \quad (18)$$

und

$$\frac{1}{e^3} \frac{d^5}{2d^2 - 3c^2} \frac{1}{H \cdot 0{,}000\,291 \cdot \varepsilon} = a^{4}) \Bigg\} \quad (19)$$

in der (15.) resp. (17.) Gleichung ein für allemal berechnet werden, so daß dieselbe nach deren Substitution in die folgenden übergehen:

$$B = - b \frac{\triangle n_1' + \triangle n_1''}{\triangle n' + \triangle n''} \Bigg| \quad (20)$$

1) Siehe Gleichung (12).
2) Nach Lamont.
3) Siehe Gleichung (12).
4) Anstatt H kann man die mittlere hor. Intensität nehmen.

$$A = a \frac{\triangle n_2' + \triangle n_2''}{\triangle n' + \triangle n''} \quad (21)$$

was die Berechnung der Graduierung sehr erleichtert.

Bisher beschrieben wir die Graduierung mit einem Magneten, bei uns in O'-Gyalla aber werden die Variometer mit elektrischem Strom geeicht, so daß wir wegen des Rechenbeispiels auch diese zu beschreiben genötigt sind.

Bei der elektrischen Graduierun sind auf Messingrohren gewickelte Solenoide auf Messinggestellen untergebracht, in diese Solenoide kann man elektrischen Strom einlassen, und denselben auch kommutieren. Diese Gestelle sind in die Säulen des Instruments eingegipst.

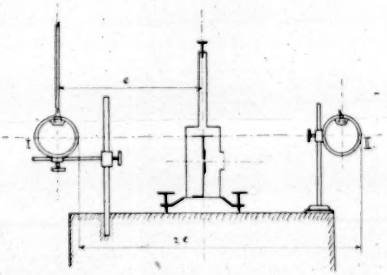

Fig. 4.

Fig. 4 zeigt den Behälter des bei der Graduierung gebrauchten Deklinationsvariometers.

I ist die regelmäßige Graduierspirale, diese behält ihren fixen Platz für immer, gewöhnlich ohne Strom, nur bei Graduierung bekommt sie einen. II ist eine ganz zu I ähnliche Spirale, dient nur dazu, daß man damit die Entfernung zwischen I und dem beweglichen Magnete pünktlich bestimmen soll.

Die zwei Spiralen werden nacheinander (in Serien) so geschaltet, daß dieselben auf die Magnetnadel entgegengesetzt wirken sollen, sobald sie einen Strom bekommen. Jetzt ändern wir die Entfernung von II so lange, bis der Ausschlag vom Variometer Null wird, dann ist die Entfernung der zwei Spiralen genau die doppelte der von der Spirale I und des beweglichen Magnets.

Solenoid II wird natürlich nach dieser Bestimmung entfernt.

Fig. 5 zeigt die Graduiersolenoide des oben abgeschriebenen neuen vert. Intensitätsvariometers.

Deren Einstellung, Entfernungsbestimmung usw. ist ganz ähnlich den zur Unterbringung der zur Graduierung mit Magneten vorgeschlagenen Hülsen I, II, nur muß natürlich das Solenoid I

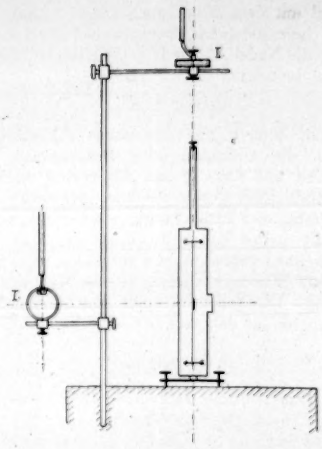

Fig. 5.

einen Strom erhalten, wenn wir seine zum Ausschlage Null gehörende Lage suchen.

Bei der Graduierung haben wir eine kleine Abweichung von der vorherigen. Wir leiten jetzt nämlich einen Strom sowohl in die Spirale I als in II, aber in Solenoid II ist noch die Richtung des Stromes vom I unabhängig umwendbar, so daß die Wirkungen der zwei Spiralen auf das Instrument einmal sich addieren, dann wieder subtrahieren.

Die Stromzuführung zu den einzelnen Apparaten geschieht durch auf dem Plafond mit Porzellanisolatoren befestigten Bleikabeln, die eine Leitung ist der von dem Kabel eingehüllte Kupferdraht, die andere bildet der Bleimantel selbst.

Von jedem einzelnen Apparate geht ein Bleikabel zu dem auf der Mauer des Lokales befestigten Schaltbrett, wodurch die entsprechende Schaltung der einzelnen Spirale von da, als von einem Zentrum, durchführbar ist, ohne daß wir zu den Instrumenten gehen müssen.

Die Spirale des Deklinationsvariometers in Serien geschaltet mit den zwei Solenoiden des vert. Intensitätsvariometers, führen wir Strom durch dieselben, worauf die Instrumente folgende Ausschläge geben:

das Deklinationsvariometer $\triangle n_1$

das vert. Int.-Variometer $\triangle n_1^v$.

Jetzt wenden wir die Stromrichtung in der Spirale VI und lassen sie in den anderen unverändert, so bleibt der Ausschlag des Deklinationsvariometers:

$$\triangle n_1$$

verändert sich jedoch der des vert. Int.-Variometers auf

$$\triangle n_2^v.$$

Die Ausschläge

$$\triangle n_2,\ \triangle n_3{}^v,\ \triangle n_1{}^v$$

bekommen wir dadurch, daß wir die Stromrichtung in dem ganzen Kreise wenden. Hiermit ist die Graduierung beendet.

Zur Ausrechnung bedenken wir, daß der Durchmesser der Solenoiden derselbe ist (bei uns 8 cm), die Zahl der Gänge ν_1 (bei uns 5), bei der Spirale des Deklinationsvariometers und bei dem Solenoide I des vert. Intensitätsvariometers gleich, bei der Spirale II aber ν_2 ist (bei uns 12). Da der Strom der Spiralen der gleiche bleibt, so ist auch der magnetische Moment derselben ein gleicher, nur bei der Spirale V_{II} wird $\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)$ mal größer.

Wir können also alle Ableitungen, welche zur Graduierung mit Magneten gegolten hatten, auch hier benutzen, so daß der Moment der Spirale auch

$$M = e^3 H \left(0{,}000291\ \frac{\triangle n_1 + \triangle n_2}{2} \right) \varepsilon$$

wird. (Gleich dem Momente M_1 des Graduiermagneten).

Zur Ausrechnung unseres Variometers brauchen wir die Gleichung (12)

$$\triangle \varphi = A \triangle Z - B \triangle H. \qquad (22)$$

Jetzt wirken beide Spiralen auf den Variometer, so daß das $\triangle H$ von Solenoid I, das $\triangle Z$ von II hervorgebracht wird. Die Wirkungen der Solenoiden bekommen wir von den Gleichungen (14a), (16a).

Bezeichnen wir:

die Wirkung der Spirale I mit $\frac{K}{2}$

„ „ „ „ II „ $\frac{G}{2}$

dann:

$$\left.\begin{aligned} \frac{K}{2} &= \left(\frac{e}{f}\right)^3 H \,.\, 0{,}000291\ \frac{\triangle n_1 + \triangle n_2}{2} \,.\, \varepsilon \\ \frac{G}{2} &= \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right) e^3 H \,.\, 0{,}000291\ \frac{\triangle n_1 + \triangle n_2}{2} \\ &\quad \,.\, \varepsilon\ \frac{2d^2 - 3e^2}{d^5} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Diese bekommen eine noch einfachere Form, wenn wir die Substitutionen

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{e}{f}\right)^3 H \,.\, 0{,}000291 \,.\, \varepsilon &= k \\ \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right) e^3 H \,.\, 0{,}000291 \,.\, \varepsilon \,.\, \frac{2d^2 - 3e^2}{d^5} &= g \text{ [1]} \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

vollenden.

$$\left.\begin{aligned} K &= k\,(\triangle n_1 + \triangle n_2) \\ G &= g\,(\triangle n_1 + \triangle n_2) \end{aligned}\right\} \qquad (24a)$$

1) Weil die Spirale II ν_2 Gänge hat, während die des Deklinationsvariometers nur ν_1 besitzt.

Wenn die Wirkungen beider Spiralen sich addieren:

$$\triangle H = -\frac{K}{2}$$

$$\triangle Z = \frac{G}{2}$$

$$\triangle \varphi = \frac{\triangle n_1{}^v + \triangle n_1{}^v}{2}$$

wenn die wieder sich subtrahieren:

$$\triangle H = \frac{K}{2}$$

$$\triangle Z = \frac{G}{2}$$

$$\triangle \varphi = \frac{\triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v}{2}.$$

Nach diesen Substitutionen bekommen wir zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten.

$$\triangle n_1{}^v + \triangle n_1{}^v = A \,.\, g\,(\triangle n_1 + \triangle n_2) + B \,.\, k\,(\triangle n_1 + \triangle n_2)$$

$$\triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v = A \,.\, g\,(\triangle n_1 + \triangle n_2) - B \,.\, k\,(\triangle n_1 + \triangle n_2).$$

Daraus:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1}{2g}\ \frac{\triangle n_1{}^v + \triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v + \triangle n_4{}^v}{\triangle n_1 + \triangle n_2} \\ B &= \frac{1}{2k}\ \frac{\triangle n_1{}^v + \triangle n_4{}^v - \triangle n_2{}^v - \triangle n_3{}^v}{\triangle n_1 + \triangle n_2} \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Wir interessieren uns aber mehr für die Koeffizienten der Gleichung (12a), nach denen

$$\triangle Z = \left(\frac{1}{A}\right) \triangle \varphi + \left(\frac{B}{A}\right) \triangle H \qquad (26)$$

Von den vorherigen Gleichungen wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{A} &= 2g\ \frac{\triangle n_1 + \triangle n_2}{\triangle n_1{}^v + \triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v + \triangle n_1{}^v} \\ \frac{B}{A} &= \frac{g}{k}\ \frac{\triangle n_1{}^v + \triangle n_1{}^v - \triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v}{\triangle n_1{}^v + \triangle n_2{}^v + \triangle n_3{}^v + \triangle n_1{}^v} \end{aligned}\right\} \qquad (26a)$$

Wir haben noch die Zahlendaten übrig!

1. Ausrechnung der Entfernung e des Kompensiermagneten.

Wir nahmen bei unserem Apparate folgende Magneten:

$M_1 = 120{,}0$ C.-G.-S. $\alpha_1 = 0{,}000650$

$M_2 = 114{,}8$ „ $\alpha_2 = 0{,}000573$

$M_3 = 143{,}2$ „ $\alpha_3 = 0{,}000685.$

Die Temperaturkoeffizienten der Bifilaraufhängung und der den Kompensiermagneten haltenden Schiene

$$\beta = 0{,}00002455$$

$$3\,\delta = 0{,}00005799.$$

Von den Dimensionen des Apparates brauchen wir

$h = 24{,}5$ cm

$c = 6{,}5$ cm. (Siehe Figur 2.)

Wir können rechnend annehmen:

$$a \cong 0{,}25\ ^{1})$$
$$n = 1{,}2.$$

Es ist zweckmäßig, folgende Werte voraus zu berechnen:

$$\alpha_1 + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta = 0{,}001418$$
$$\alpha_2 + \alpha_3 + \beta + 3\,\delta = 0{,}001341$$
$$\alpha_1 + \beta = 0{,}000675$$
$$\alpha_2 + \beta = 0{,}000598.$$

Bei uns ist:

$$H = 0{,}211 \text{ C.-G.-S.}$$
$$Z = 0{,}405 \quad ,,$$

Nach Gleichung (9) rechnend, bekommen wir

$$e^3 = 524{,}0,$$

woraus

$$e = 8{,}07 \text{ cm},$$

so daß wir aus dem (7b) auf n:

$$n = 3$$

bekommen.

Als zweite Annäherung nehmen wir

$$n = 2$$

an.

Dann wird

$$e = 10{,}9 \text{ cm}$$

und das korrigierte n

$$n = 2{,}46.$$

Wenn wir endlich zu n

$$n = 2{,}4$$

nehmen, bekommen wir

$$e = 11{,}1 \text{ cm}$$

und auf das n von (7b) ergibt sich ebenfalls der angenommene Wert

$$n = 2{,}4,$$

so daß die Berechnung damit beendet ist.

Wir müssen daher den Kompensiermagneten in Entfernung $e = 111$ mm unterbringen. Nach Beweis zahlreicher Erwärmungsexperimente entspricht bei dem Instrumente 1° Temperaturerhöhung noch immer 1,89 mm Ausschlagvergrößerung (wir heizen das Instrument 6—8 Stunden lang gleichmäßig mit mittels einer Spirituslampe erwärmten Messingheizröhren und decken es während dieser Zeit mit einer großen hohen Holzkiste zu, die Temperatur wird mit in verschiedenen Höhen angebrachten Thermometern kontrolliert), aber dieser Temperaturkoeffizient ist nicht so groß, daß wir denselben vernichten müßten.[2])

Wie die Heizung zeigt, wurde das Instrument schon ein wenig überkompensiert. Dieser Fehler rührt wahrscheinlich davon her, daß wir den Induktionskoeffizienten a ein wenig zu groß angenommen.

2. Die Anordnung der Graduierspiralen und die Bestimmung ihrer Entfernungen.

Nachdem wir die Spirale I in solcher Weise untergebracht haben, daß der Apparat keinen Ausschlag geben soll, müssen wir die Entfernung k aus Gleichung (13) ausrechnen. Dazu brauchen wir noch außer den bisherigen Daten e_1

$$e_1 = 26{,}3 \text{ cm (vorläufig geschätzt).}$$

Es ist zweckmäßig, voraus zu berechnen:

$$f^2 = 826{,}0$$
$$\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{2/3} = 1{,}0184.$$

Die Berechnung gibt von (13):

$$k = 3{,}1 \text{ mm}.$$

Jetzt heben wir die Spirale I mit diesen 3,1 mm Entfernung auf und fixieren sie. Spirale II wird nach Senkel eingestellt.

Die pünktlichen Entfernungen sind jetzt:

$$e_1 = 26{,}0 \text{ cm}$$
$$e_2 = 50{,}3 \quad ,,$$

(Das zur Berechnung von k vorläufig aufgenommene $e_1 = 26{,}3$ cm differiert nicht derartig von dem pünktlich bekommenen Werte, daß wir darum das k korrigieren müßten.)

3. Die Berechnung der zur Ausrechnung der Graduierungen nötigen Konstanten.

Die Entfernung des Graduiersolenoids von dem Deklinationsvariometer haben wir durch eine Hilfsspirale bestimmt (wie dies vorher beschrieben wurde), und

$$e = 25{,}15 \text{ cm}$$

gefunden.

Die Empfindlichkeit für 1 pars:

$$\varepsilon = 1{,}35'$$

und zum vert. Intensitäts-Variometer ergibt sich aus (24):

$$k = 5{,}53\ ^{1})$$
$$g = 4{,}70.$$

4. Die Graduierung und Gleichung des Instrumentes.

Die vorgenommene Graduierung ergab folgende Ausschläge:

Deklinationsvariometer:

$$\triangle n_1 = 14{,}0 \text{ mm}$$
$$\triangle n_2 = 12{,}8 \quad ,,$$

Vertikal-Intensitäts-Variometer:

$$\triangle n_1^v = 10{,}2 \text{ mm}$$
$$\triangle n_2^v = 8{,}6 \quad ,,$$
$$\triangle n_3^v = 8{,}4 \quad ,,$$
$$\triangle n_4^v = 9{,}7 \quad ,,$$

Für unseren Variometer bekommen wir aus (25):

$$A = 0{,}147$$
$$B = 0{,}00985,$$

somit die Gleichung des Instrumentes:

1) Siehe die Weicheiseninklinationsvariometer von Lamont.

2) Bei den weiteren Experimenten gelang es mir, diesen Temperaturkoeffizienten sogar ganz zu vernichten.

1) Bei der Berechnung dieser Werte haben wir das H in der fünften Dezimale (sogenannt γ) der C.-G.-S.-Einheit $H = 21100$ aufgenommen, so daß die aus diesen Werten berechneten Empfindlichkeiten die Intensitätsvariationen auch in γ geben werden.

$$\triangle \varphi^{mm}\,^{1}) = 0{,}147 \cdot \triangle Z^{\gamma} - 0{,}00985 \cdot \triangle H^{\gamma} + 1{,}89\,(t - 15).^{2})$$

Die Koeffizienten der Gleichung (26) bekommen wir aus (26a):

$$\frac{1}{A} = 6{,}8$$

$$\frac{B}{A} = 0{,}067.$$

Die Variation $\triangle Z$ jedoch zu einem gewissen Ausschlage $\triangle \varphi$, hor. Intensitäts-Variation $\triangle H$ und Temperatur t ergibt sich aus Gleichung:

$$\triangle Z^{\gamma} = 6{,}8 \cdot \triangle \varphi^{mm} + 0{,}067 \cdot \triangle H^{\gamma} - 1{,}89\,(t - 15).$$

Wir können aus dieser letzten Gleichung sehen, von welch geringem Einfluß die hor. Intensität auf $\triangle Z$ ist, so daß, wie wir es auch vorher zeigten, die normalen Variationen von H bei der Berechnung von $\triangle Z$ ganz vernachlässigt werden können.

1) Diese als Index aufgeschriebenen Bezeichnungen (mm, γ) zeigen die Einheit, in welcher wir die entsprechenden Werte geben, eventuell bekommen.

2) t ist die Temperatur der Umgebung des Variometers. Die Ruhelage des Variometers nehmen wir zu 15° Temperatur an.

(Eingegangen 8. Juni 1905.)

Über freie Energie.

Von K. v. Wesendonk.

Die interessanten, wenn auch nicht unanfechtbaren Betrachtungen des Herrn Richards [1]) lassen vielleicht einige Betrachtungen über die freie Energie, wie sie in dem Folgenden gegeben sind, wünschenswert erscheinen. Es wird da ausgeführt, die Behauptung, die freie Energie könne für die chemische Affinität genommen werden, sei nur eine Annahme. Vielmehr erscheine wahrscheinlich, daß, wenn Änderungen der Wärmekapazität eintreten, die gesamte Anziehungsenergie [2]) ihrem Werte nach zwischen den Änderungen der freien Energie und der gesamten Energie liege. Bleibt die Wärmekapazität konstant, so gelte Änderung der freien Energie gleich Änderung der Gesamtenergie gleich gesamter Anziehungsenergie. Dabei sind Konzentrationseinflüsse auszuscheiden, die einen Anteil an Arbeit zur freien Energie algebraisch hinzufügen.

Verf. hat häufig den Eindruck gehabt, als ob eine klare Darlegung der Beziehungen der Änderungen der freien Energie zu äußerer Arbeit, sogen. chemischer Arbeit etc., nach den Gibbs-Neumannschen Betrachtungen wünschenswert erscheine. Die Lehre von der freien Energie folgt aus der Betrachtung umkehrbarer Vorgänge, solche sind aber für chemische Reaktionen durchaus nicht immer zur Hand. Auch ist dabei die geleistete Arbeit häufig eine äußere Druckarbeit oder dergl., die mit sogen. chemischer Arbeit auf den ersten Blick wenigstens nichts zu tun hat. Nach Neumann denkt man sich nun Kräfte eingeführt, welche auf die Stoffteilchen einwirken und ihrem Bestreben, den vorhandenen Zustand zu ändern, entgegenwirkend Gleichgewicht hervorrufen. Eine kontinuierliche Folge solcher Ruhezustände führt dann von einem beliebigen Zustande des betrachteten Systems zu einem anderen beliebigen Zustande auf direkt umkehrbarem Wege. Die Arbeit gegen diese eingeführten fingierten Neumannschen Kräfte tritt dann als äußere Arbeit zu der sonst vorhandenen äußeren Arbeit hinzu. Geht eine chemische Umsetzung, z. B. eine Verbrennung bei konstantem Volumen, vor sich, so leistet sie unter gewöhnlichen Umständen keine äußere Arbeit. Führt man aber die Neumannsche Arbeit ein, so wird gegen diese auch bei konstantem Volumen in unendlich langsamem Prozesse Arbeit erzeugt. Wenn Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen dieselben sind, so muß bei den irreversiblen Prozessen die nicht aufgetretene Neumannsche Arbeit im allgemeinen als Wärme sich schließlich zeigen. Man muß natürlich, wenn man exakt vorgehen will, alle Veränderungen, die vorkommen, in eine Folge von Ruhezustände verwandeln, so z. B. Verdampfen, Auflösungen, Auskristallisieren, Kondensation, Oberflächenänderungen, Diffusion. Alle diese eben genannten Vorgänge liefern einen Arbeitsbeitrag, der nicht direkt als chemische Arbeit zu bezeichnen ist, eher, wenn auch vielleicht nicht ganz zutreffend, als Molekulararbeit. Nur wenn eine Reaktion verläuft ohne alle direkte äußere Arbeit, wie sie bei Änderungen der Dimensionen des unbeachteten Systems auftritt, auch keine solche elektrischer oder magnetischer Natur vorkommt, und keine Änderungen von der Art, wie sie eben genannt sind, zur Erscheinung kommen [1]), nur dann darf man wohl mit einigem Recht die sich dokumentierende Arbeit gegen Neumannsche Kräfte als eigentlich chemische bezeichnen. Wie man nun leicht sieht, steht die Änderung der freien Energie mit der gesamten äußeren Arbeit in sehr naher Beziehung, und zwar auf Grund ganz allgemeiner Betrachtungen. Da der Prozeß

1) Richards Zeitschr. f. physikal. Chem. **42**, 129 bis 154, 1903.

2) Darunter ist verstanden die Summe der Energien rein chemischer Anziehung, Gravitationsanziehung, elektrischer Anziehung und eventueller anderer Anziehungstendenzen.

1) Also keine Molekulararbeit nach unserer Bezeichnung auftritt.

mit Neumannschen Kräften umkehrbar verläuft, kann in der bekannten ersten Hauptgleichung der Thermodynamik für das Element der zugeführten oder entzogenen Wärme dQ gesetzt werden $T\,dS$, wo T die absolute Temperatur und S die Entropie bedeutet. Die äußere elementare Arbeit dW (sowohl gegen Drucke, Gravitationskräfte, elektrische oder magnetische sogen. Anziehungen etc. auch wohl Oberflächenwirkungen, und die Neumannschen Kräfte) lassen sich nach den Bestimmungsvariabeln entwickeln, die $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ seien für unser arbeitendes System und die Form erhalte

$$dW = \sum_1^n L_r\, d\,\lambda_r.^1)$$

Wird die Energie U und die Entropie S auch nach $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ und T entwickelt, so erhält man bekanntlich[2]) nach Herrn Neumann:

$$\text{A)}\quad \sum_1^n \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} d\,\lambda_r + \frac{\partial U}{\partial T} d\,T = T \sum_1^n \frac{\partial S}{\partial \lambda_r} d\,\lambda_r + T \frac{\partial S}{\partial T} d\,T - \sum_1^n L_r\, d\,\lambda_r.$$

Diese Gleichung muß nun ganz allgemein gelten, welche Art Änderungen $d\,\lambda_r$ man auch vornimmt, die einzelnen dabei geleisteten Arbeiten summieren sich einfach unabhängig voneinander. Man kann sich erst eine Änderung der Variable λ_n um $d\,\lambda_n$ umkehrbar ausgeführt denken, dann in beliebiger Reihenfolge die Variationen der übrigen λ_r vornehmen, das Resultat gibt stets denselben Wert $\Sigma\, L_r\, d\,\lambda_r$, wenn die $d\,\lambda_r$ dieselben Werte erhalten. Dies kann nur der Fall sein, wenn gilt:

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda_r} - T \frac{\partial S}{\partial \lambda_r} = L_r \qquad \frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Nun können die λ_r aber Stoffmengen darstellen, die durch Verdampfen, Kondensieren, Lösen, Auskristallisieren und chemischen Umsatz etc. sich ändern, wobei dann für eine Zunahme einer Stoffmenge λ_r andere λ_s verschwinden, und es erscheinen die λ_r nicht mehr als unabhängig voneinander. Das aber ändert dennoch nichts an obigen Gleichungen, diese müssen bestehen, weil (A) auch Geltung haben muß, wenn beliebige elementare Variationen der Stoffmengen umkehrbar vorgenommen werden, die Variationen, welche bei chemischen Reaktionen etc. eintreten, bilden nur einen Spezialfall davon. Die L_r sind nun als die Kräfte[1]) anzusehen, mit denen die Substanz gleichsam bestrebt ist, die betreffende Variable λ_r zu ändern, also die Tendenz zu verdampfen, sich zu lösen oder auszuhalten, sich zu zersetzen oder chemisch umzusetzen etc. Die gesamte äußere elementare Arbeit $\sum_1^n L_r\, d\,\lambda_r$ ist ganz allgemein gleich $\sum_1^n \frac{\partial\,(U - TS)}{\partial\,\lambda_r} d\,\lambda_r$ (nicht nur für isotherme Prozesse bekanntlich), d. h. gleich der Änderung (vollständigem Differential) der freien Energie $(U - TS)$, worin $T =$ konst. anzunehmen. Bei isothermen Prozessen gilt dann bekanntlich die entsprechende Beziehung für endliche reversible Veränderungen.

In der gesamten äußeren Arbeit $\sum_1^n L_r\, d\,\lambda_r$ steckt die Arbeit äußerer Kräfte, der sogen. Molekularkräfte, und der speziell chemischen Kräfte darin, und an den obigen Beziehungen ändern Variationen der Wärmekapazität nichts. Fallen die beiden erstgenannten Kräftearten fort, so gibt also $d\,(U - TS)_{T\,=\,\text{konst.}}$ die elementare speziell chemische Arbeit und Entsprechendes gilt für endliche isotherme Prozesse. In vielen Fällen betrachtet man umkehrbare unendlich langsame Vorgänge, die aus einer Folge von natürlichen Gleichgewichtszuständen bestehen, so bei Dissoziationen, Absorptionen, Lösungen, Verdampfen und Kondensation etc. Hier braucht man keine Neumannschen Kräfte einzuführen, da ja die betrachtete Substanz stets von selbst im Gleichgewicht sich befindet. Die $\Sigma\, L_r\, d\,\lambda_r$, soweit sie sich auf chemische und Molekulararbeit bezieht, verschwindet, es bleibt nur die Arbeit gegen äußere Kräfte, meist nur eine Größe $p\,dv$ oder $\int p\,dv$ (p allseitig gleicher Druck, v Volumen). Dann gibt also das Differential der freien Energie direkt nichts von einer chemischen oder molekularen Arbeit, aber bei isothermen Vorgängen ist die so erhaltene äußere Arbeit stets gleich derjenigen, welche sich beim Einführen Neumannscher Kräfte ergäbe, wenn man von demselben Anfangs- zu demselben Endzustande wie oben übergeht. Man kann ja z. B. eine Verdampfung in einen gegebenen leeren Raum hinein stattfinden lassen unter Einwirkung Neumannscher Kräfte, bis Sättigung eingetreten. Dann ist bei isothermem Prozesse die gegen diese geleistete (molekulare) Arbeit (solche gegen äußere Wirkungen fehlt jetzt) gleich dem $\int p\,dv$ bei der gewöhnlichen Art des reversibeln Überganges. Aber im ersteren Falle tritt die direkte Beziehung zur Molekulararbeit unmittelbar hervor.

1) Wir denken uns, was nach Neumann allgemein gestattet, den Koeffizienten von $d\,T$ in der Entwickelung der elementaren Arbeit $d\,W$ gleich Null gesetzt (normale Variable nach Duhem).

2) Vergl. Wesendonk, diese Zeitschr. 5, 522, 1904. Es sei hier verbessernd angegeben, daß in der Anmerkung 1 Seite 523 es heißen muß:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \qquad \frac{\partial U}{\partial \lambda_r} = T \frac{\partial S}{\partial \lambda_r} \qquad \frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial S}{\partial v} = p.$$

Ferner ist Seite 525 in der Formel B_1 das Zeichen Σ vergessen, es muß dort heißen: $\Sigma_r L_r \Sigma_r \delta u_r r = 0$.

1) Durchaus nicht etwa direkt als Neumannsche Kräfte, sie treten ja erst durch die Entwickelung nach den $d\,\lambda_r$ in Erscheinung.

Ob man allerdings in den Ableitungen der freien Energie, welche die Kräfte L_r bei chemischem Umsatze ergeben, direkt das zu erblicken habe, was man sonst wohl als chemische Anziehung resp. Affinität bezeichnete, erscheint indessen doch noch fraglich. Die Antriebe zur Veränderung $d\lambda_r$, was die von Gibbs Potentiale genannten Größen L_r ja zweifellos darstellen, können sehr wohl das Ergebnis eines Widerspieles mehrerer Kräfte sein. Man denke nur an Herrn Stephans schöne Theorie der Verdampfung, dem Expansionstrieb der Wärme wirkt da der Oberflächendruck entgegen, erst aus der Wirkung beider Kräfte geht das Gibbssche Potential, der Antrieb zum Verdampfen, hervor. So können auch den Tendenzen der Stoffteilchen, chemische Verbindungen einzugehen oder aus solchen sich loszulösen[1]), andere Triebe entgegenstehen, die uns nicht näher bisher bekannt sind, ebensowenig wie die eigentliche sogen. chemische Anziehung, welche direkt auf die Vereinigung verschiedenartiger Stoffteilchen hinwirkt. Ist doch das Wesen der chemischen Verbindung noch gänzlich dunkel, hat man kaum eine Vorstellung, wie eine solche zusammengehalten wird. Auch die neuere Elektronentheorie[2]) nimmt chemische Affinität zwischen den Stoffteilchen unter sich und zwischen diesen und den Elektronen an. Untersuchungen wie die von Richards mögen dazu beitragen, den Komplex der Wirkungen zu entwirren, aber an der Rolle der freien Energie können sie nichts ändern, keine Ergänzung wegen Konzentrationsänderungen oder Variationen der Wärmekapazität sind nötig. Jene ergibt in ihren Differentialquotienten die chemische Kraft, welche die Geschwindigkeit der Reaktionen bestimmt gegen die in dem betreffenden Falle auftretenden Widerstände.[3]) Wird bei einem durch Neumannsche Kräfte umkehrbar gemachten isothermen Vorgang die Wärme von der gleichtemperierten Umgebung bei unendlich langsam verlaufendem Prozesse also umkehrbar zugeführt, so bleibt die Gesamtentropie unverändert während des Prozesses, gleichgültig ob die Größe $T\,d\,S$[4]), d. h. das Element der zugeführten Wärme, positiv oder negativ ist, ob also die Reaktion mit Wärmebildung oder mit Abkühlung verläuft. Bei adiabatischer Änderung, die hier weil umkehrbar, isentropisch wird, kann natürlich auch Abkühlung eintreten ohne Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze. Auch wenn ein chemischer oder molekularer Prozeß irreversibel verläuft, kann noch Abkühlung eintreten, falls man nur unter Festhalten der Endwerte der übrigen Variabeln durch Wärmeentziehung (theoretisch wenigstens) zu einem Zustande gelangen kann, dessen Entropie dieselbe ist wie die des Anfangszustandes. Bei adiabatisch umkehrbaren Prozessen sind aber die Elementarveränderungen der einzelnen Variabeln nicht mehr als völlig willkürlich anzusehen, denn die Gleichung $d\,Q = T\,d\,S = 0$ führt zu dem bekannten Ausdrucke:

$$\frac{\partial\, S}{\partial\, T}\,dT + \sum_1^n \frac{\partial\, S}{\partial\, \lambda_r}\,d\,\lambda_r = 0,$$

wobei nicht etwa die einzelnen Ableitungen von S gleich Null gesetzt werden dürfen. Läßt man adiabatisch umkehrbar bestimmte Änderungen $d\,\lambda_r$ eintreten, so ist damit im allgemeinen auch eine Temperaturänderung bestimmt.[1]) Ist

$$\sum_1^n \frac{\partial\, S}{\partial\, \lambda_r}\,d\,\lambda_r = 0,$$

so kann der Prozeß adiabatisch und isotherm zugleich sein[2]), weil dann ja im allgemeinen $d\,T = 0$ sein muß.

Eine bedenkliche Seite dieser Art der Betrachtung könnte man vielleicht darin erblicken, daß es schwer hält, näheres über die einzuführenden Neumannschen Kräfte anzugeben. Nur die elektrischen Kräfte[3]) leisten das Gewünschte für die chemischen Reaktionen bei Elektrolyten, sie können direkt die Stoffteilchen an dem von selbst eintretenden Austausch resp. Umsetzung hindern, also den Tendenzen dazu das Gleichgewicht halten. Schon Clausius bemerkte[4]), man würde in ähnlicher Weise unter Gewinn oder Verbrauch von Arbeit die Verbindung oder Trennung der Stoffe nach Willkür leiten können, wenn man nur die Mittel besäße, auf die einzelnen Atome beliebig einzuwirken und sie in jede beliebige Lage zueinander zu bringen. Theoretisch bietet die Annahme solcher Einwirkungen auf die Stoffteilchen, wie sie Herr Neumann annimmt, keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Außer in gewissen galvanischen Elementen tritt nach Verf. Wissens in der Praxis die gegen Neumannsche Kräfte geleistete Arbeit fast gar nicht direkt in Erscheinung, es fehlt an geeigneten genügend nahezu umkehrbaren chemischen Prozessen. Man läßt daher in irreversibeln Vorgängen (wie Verbrennung bei konst. Volumen) die betreffenden Energien (großenteils jedenfalls) in Wärme übergehen und sucht diese in Arbeit zu verwandeln. Es ist aber natürlich

1) Als trennende Kraft kommt wohl hauptsächlich die Wärme in Betracht, aber doch kaum allein oder ausschließlich.
2) Nernst, Theoret. Chemie. 4. Aufl. 1903. S. 500.
3) Nernst, l. c. S. 656.
4) S stellt nur die Entropie des sich ändernden Systems dar, nicht die Gesamtentropie, die zu System + Umgebung gehört.

1) Außer im Falle des natürlichen Gleichgewichtes.
2) Vergl. Ann. d. Phys. **18**, 564, 1905.
3) Den osmotischen Druck hat man als Molekularkraft anzusehen.
4) Abhandl. über mech. Wärmetheorie 1, 270.

nicht ausgeschlossen, daß ein direkterer Weg zur Arbeitsgewinnung gefunden wird und auch bereits in der (belebten) Natur eine Rolle spielt.

(Eingegangen 7. Juli 1905.)

Bemerkungen über Julius Thomsens Messungen der Mischungswärmen von Säuren.

Von Emil Bose.

Bei der Darstellung der Eigenschaften von binären Gemischen bedient man sich bekanntlich mit Vorliebe der in Figur 1 skizzierten Methode, daß man die zu untersuchende Eigenschaft der Gemische als Funktion des Prozentgehaltes der Mischung aufträgt, wonach die Abszissen $x = 0$ und $x = 100$ den reinen Substanzen, die dazwischenliegenden Punkte den sämtlichen möglichen binären Gemischen zukommen. Ein Hauptvorzug dieser Darstellungsweise ist, daß nicht Teile des Kurvenzuges ins Unendliche fallen, sondern alles bequem übersichtlich in Endlichem sich gruppiert.

Gelegentlich von eigenen Studien über Mischungswärmen und spezifische Wärmen von Gemischen, über die demnächst berichtet wird, bediente auch ich mich dieser graphischen Darstellung mit Vorliebe und machte dabei die Erfahrung, daß die Mischungswärmen, berechnet für 1 g oder ein Mol der einen Komponente, in zahlreichen Fällen durch Kurven mit Wendepunkt dargestellt wurden. Würde man die Darstellungsweise anders wählen, etwa das Mischungsverhältnis als Abszisse nehmen, so erhält man auch in solchen Fällen oft Kurven, die scheinbar den Charakter von Hyperbeln mit horizontaler Asymptote besitzen, und die Versuchung liegt alsdann nahe, die Beobachtungswerte mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate durch eine Hyperbelgleichung in geschlossener Form darzustellen. In der Tat hat auch z. B. Julius Thomsen seine vorzüglichen Beobachtungen über Mischungswärmen von Schwefelsäure resp. Salpetersäure mit Wasser durch eine Hyperbelgleichung darzustellen versucht.[1]) Dieser Versuch ergab nur für die konzentrierten Lösungen einen (hier allerdings sehr schönen) Erfolg. Bei den größeren Verdünnungen versagte aber die Hyperbel vollständig. Den Grund dafür sieht man sofort auf das deutlichste, sobald man Thomsens Versuche nach dem Prozentgehalte graphisch darstellt. Es ergeben sich dann Kurven, die auf den ersten Blick als nicht rein hyperbolisch erkannt werden. Figur 2 zeigt Thomsens Beobachtungen in der im Endlichen bleibenden Darstellung (ausgezogene Kurve) und die Thomsensche Hyperbel, welche im unteren Teile, bis zu ca. 70 Proz. Wasser, mit den Beobachtungen sehr nahe zusammenfällt [gestrichelte Kurve]. Im letzten Teile der Kurve gehen beide weit auseinander und die Darstellung

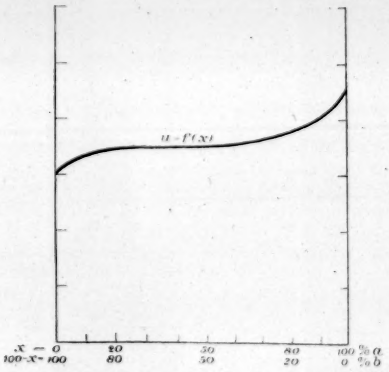

Fig. 1.

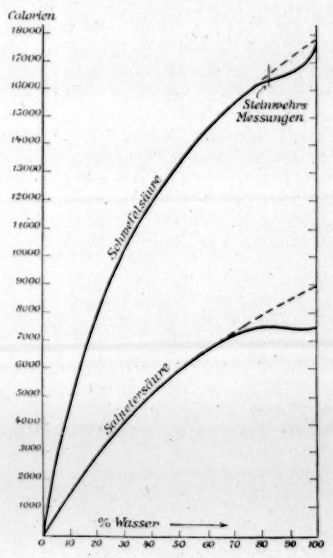

Fig. 2.

1) Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 4 Bände, Leipzig 1882—1886; Julius Thomsen, Systematisk gennemförte termokemiske Undersögelsers numeriske og teoretiske Resultater, Kopenhagen 1905. Verlag der Kgl. Ges. der Wissenschaften (vgl. Besprechung in dieser Nummer, Seite 560).

zeigt deutlich, daß es reiner Zufall ist, wenn Thomsens letzter Wert für Schwefelsäure wieder mit seiner Hyperbelgleichung stimmt.

Nun sind aber zweifellos Thomsens beobachtete Werte außerordentlich viel genauer, als daß infolge von Versuchsfehlern die Differenz zustande kommen könnte. Dafür läßt sich ein direkter Beweis erbringen, der zugleich dazu dienen kann, eine Diskrepanz zwischen Rechnung und Beobachtung zu beseitigen, wo bisher scheinbar eine solche vorlag.

Im allgemeinen ist es unzweifelhaft richtiger und genauer, daß man, um aus Beobachtungen über Mischungswärmen die differenzialen Verdünnungswärmen zu berechnen, die Mischungswärmen zunächst in Gestalt einer geschlossenen Kurvengleichung darzustellen sucht und durch deren Differentiation zu den Verdünnungswärmen übergeht. Nun hat H. v. Steinwehr in seiner Dissertation[1]) direkt Verdünnungswärme von Schwefelsäure gemessen und zum Vergleich die aus der Thomsenschen Hyperbelgleichung durch Differentiation berechneten Werte der Verdünnungswärme danebengestellt. v. Steinwehr äußert sich über die Übereinstimmung zwischen seiner Beobachtung und dem nach Thomsen berechneten Wert nicht sehr befriedigt, der berechnete Wert ist nämlich stets etwa doppelt so groß als der direkt gefundene. Hier ist nun v. Steinwehr mit seinen Versuchen gerade in das Gebiet geraten, wo Thomsens eigene Beobachtungen mit seiner Hyperbelgleichung durchaus nicht mehr stimmen und die ganze scheinbare Diskrepanz verschwindet sofort und macht sogar einer sehr befriedigenden Übereinstimmung Platz, sobald man nicht Thomsens Formel, sondern Thomsens benachbarte Beobachtungen zur Berechnung der Verdünnungswärme in dem untersuchten Gebiete benutzt. v. Steinwehrs verdünnteste Lösung enthielt 17,3 Proz. H_2SO_4 oder $x = 82{,}7$ Proz. Wasser. Diese Konzentration liegt sehr nahe in der Mitte zwischen Thomsens benachbarten Versuchen, der für

$$+\ x = 77{,}7 \quad y = 16256$$

und für $\quad x = 90{,}0 \quad y = 16684$ fand.

Daraus folgt

$$\frac{dy}{dx} = 34{,}8$$

für Steinwehrs verdünnteste Lösung. Um nun die Verdünnungswärme dy/dn zu erhalten, ist zu bedenken, daß x und n zueinander in der Beziehung stehen, daß

$$n = \frac{x}{100 - x} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(H_2O)},$$

wo die M die Molekulargewichte der beiden Substanzen bedeuten. Demnach ergibt sich

$$\frac{dy}{dn} = \frac{dy}{dx} : \frac{dn}{dx}$$

oder:

$$\frac{dy}{dn} = 34{,}8 \cdot \frac{(100 - x)^2}{100} \cdot \frac{18}{98}$$

$$\frac{dy}{dn} = 19{,}2.$$

Die Übereinstimmung zwischen diesem Werte und der direkten Beobachtung v. Steinwehrs, welche 21,3 geliefert hat, ist den Umständen entsprechend vorzüglich und jedenfalls ungleich besser als nach der hier von den Beobachtungen stark abweichenden Thomsenschen Formel, aus der der Wert 41,2 folgt.

Im Gebiete höherer Konzentrationen, wo Thomsens Formel seinen Beobachtungen vorzüglich sich anschmiegt, gibt sie auch zweifellos sehr genaue Werte der Verdünnungswärme, wie das die glänzende Übereinstimmung beweist, welche zwischen den aus Dietericis Dampfdrucken berechneten und aus Thomsens Formel folgenden Verdünnungswärmen besteht (vergl. Nernst, Lehrbuch der Theoretischen Chemie, 3. Aufl., S. 164).

Es erschien mir nun gerade wegen der zweifellos sehr großen Genauigkeit der Thomsenschen Beobachtungen und mit Rücksicht auf die immer noch spärliche Verifikation der Kirchhoffschen Gleichung für die Verdünnungswärme wünschenswert, durch Darstellung der Thomsenschen Mischungsbeobachtungen und damit indirekt auch der Verdünnungswärmen in geschlossener Form, neue Materialien zur Prüfung der Kirchhoffschen Gleichung zugänglich zu machen und die Prüfung anderer thermodynamischer Formeln[1]) wenigstens vorbereitend zu erleichtern. Ich habe daher einerseits versucht, für diejenigen Substanzpaare, deren Mischungswärmen Thomsen zwar beobachtet, aber nicht in Gleichungen zusammengefaßt hat, dies nachzuholen und zwar derart, daß ich die Wärmetönung stets als Funktion des Gehalts an der einen Substanz in Gewichtsprozenten darstellte, und andererseits habe ich versucht, für Schwefelsäure und Salpetersäure die Thomsenschen Formeln durch andere zu ersetzen, welche über das ganze Bereich von reiner Säure bis zu reinem Wasser gelten.

Als begründete Form für eine solche Darstellung bot sich eine Potenzreihe dritten Grades ohne von x freies Glied, also

$$y = ax + bx^2 + cx^3.$$

Erstens gestattet eine solche Gleichung ja Kurven mit Wendepunkt darzustellen und zweitens gibt ja die Vermischung einer reinen Substanz mit sich selbst stets die Wärmetönung

1) Inauguraldissertation Göttingen 1900.

1) Siehe Voigt, Thermodynamik, Band 2, 207—208; Nernst, Lehrbuch, 3. Aufl., 115.

Null, der durch das Fehlen des ersten Gliedes ein für alle Mal Rechnung getragen wird. Die Formel hat drei Konstanten gegenüber den zwei, mit welchen Thomsens Hyperbelgleichung operiert. Es möge nun einfach nacheinander in Tabellen Thomsens Beobachtungsmaterial nebst den aus den neuen Gleichungen berechneten Werten aufgeführt werden. Thomsens Messungen, welche für eine derartige Berechnung direkt zugänglich sind, beziehen sich auf die Halogenwasserstoffsäuren, also Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, ferner Ameisensäure, Essigsäure, Phosphorsäure, sowie die schon genannten Schwefelsäure und Salpetersäure.

Aus der Gleichung $y = ax + bx^2 + cx^3$ für die Wärmetönung y als Funktion des Prozentgehaltes und unter Beachtung der oben erwähnten Beziehung zwischen x und n folgt für die differentiale Verdünnungswärme $\frac{dy}{dn}$, d. h. die Wärmetönung beim Zusatz von ein Grammmolekül des reinen Lösungsmittels (hier stets Wasser) zu einer unendlich großen Menge einer Lösung vom Prozentgehalt x an Wasser die Gleichung

$$\frac{dy}{dn} = \frac{M(H_2O)}{M} \cdot \frac{a + 2bx + 3cx^2}{100} (100 - x)^2$$
$$= (a' + b'x + c'x^2)(100 - x)^2$$

Die neuen Konstanten a', b', c' lassen sich also leicht aus den Werten von a, b und c ableiten.

Nach dieser Gleichung ist dann in jedem Falle die Berechnung der differentialen Verdünnungswärme auf einfache Weise möglich. (Ich habe absichtlich die Wärmetönung stets nur mit y und $\frac{dy}{dn}$ statt q oder Q und $\frac{\partial Q}{\partial n}$ oder $\triangle$ etc. bezeichnet, um nicht von Anfang an eine bestimmte Bezeichnungsweise einzuführen.

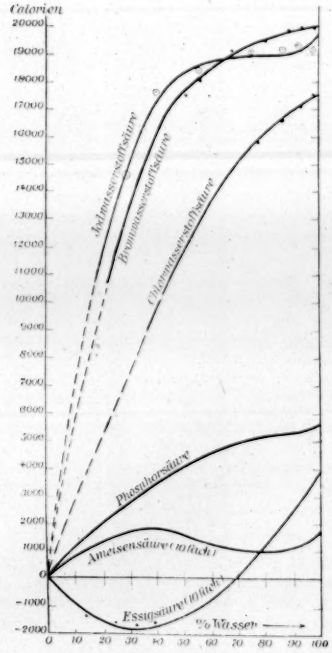

Fig. 3.

Tabelle I. Chlorwasserstoffsäure.

Molekulare Mischungswärme beim Mischen von 1 Gramm-Molekül HCl mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 HCl nach Thomsen	Berechneter Wert y	$\triangle$
2	49,70	11365	11435	+ 70
3	59,71	13362	13222	— 140
5	71,19	14959	14941	— 18
10	83,18	16157	16274	+ 117
20	90,81	16756	16855	+ 99
50	96,12	17115	17123	+ 8
100	98,02	17235	17191	— 44
300	99,31	17315	17227	— 88
∞	100,00	—	17244	—

Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:
$y = 252{,}28808\,x - 0{,}09894092\,x^2 - 0{,}006995567\,x^3$.

Tabelle II. Bromwasserstoffsäure.

Molekulare Mischungswärmen beim Mischen von 1 Gramm-Molekül HBr mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 HBr nach Thomsen	Berechneter Wert y	$\triangle$
3	40,03	15910	15916	+ 6
5	52,66	17620	17775	+ 155
6	57,19	18250	18232	— 18
10	69,01	19100	19014	— 86
20	81,65	19470	19458	— 12
50	91,74	19820	19750	— 70
100	95,72	19910	19893	— 17
500	99,09	19940	20040	+ 100
∞	100,00	—	20084	—

Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:
$y = 643{,}34335\,x - 7{,}344342\,x^2 + 0{,}02919380\,x^3$.

Tabelle III. Jodwasserstoffsäure.

Molekulare Mischungswärmen beim Mischen von 1 Gramm-Molekül HJ mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 HJ nach Thomsen	Berechneter Wert y	Δ
3	29,72	14810	14828	+ 18
5	41,33	17380	17285	— 95
10	58,50	18580	18777	+197
20	73,81	18990	18935	— 55
50	87,57	19140	18960	—180
100	93,40	19180	19115	— 65
500	98,60	19210	19390	+180
∞	100,00	—	19492	—

Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:

$$y = 760{,}4683\,x - 10{,}130416\,x^2 + 0{,}044749136\,x^3.$$

Was die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung betrifft, so ist dieselbe bei Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure durchaus zufriedenstellend. Die Abweichungen betragen bei Bromwasserstoffsäure niemals 1 Proz., in der Regel weniger als $^1/_2$ Proz.; bei den beiden anderen Säuren ist die Anpassung etwas weniger gut, denn es wird bei jeder einmal die Differenz von 1 Proz. ein wenig überschritten. Für die Berechnung der Verdünnungswärmen wird die Genauigkeit aber wohl völlig ausreichend sein.

Tabelle IV. Ameisensäure.

Molekulare Mischungswärme beim Mischen von 1 Gramm-Molekül $HCOOH$ mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 $HCOOH$ n. Thomsen.	Berechneter Wert y	Δ
0,5	16,37	124	126	+2
1	28,13	172	165	−7
2	43,92	167	171	+4
50	95,13	126	133	+7
100	97,50	148	142	−6
200	98,74	149	146	−3
∞	100,00	—	146,0	—

Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:

$$y = 10{,}8022\,x - 0{,}208496\,x^2 + 0{,}00115075\,x^3.$$

Tabelle V. Essigsäure.

Molekulare Mischungswärmen beim Mischen von 1 Gramm-Molekül CH_3COOH mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung f. 1 CH_3COOH n. Thomsen	Berechneter Wert y	Δ
0,5	13,05	−130	−120	+10
1	23,09	−152	−166	−14
1,5	31,05	−165	−176	−11
2	37,52	−156	−170	−14
4	54,55	−111	− 97	+14
8	70,61	− 2	+ 32	+34
20	85,72	+173	+191	+18
50	93,75	+278	+286	+ 8
100	96,77	+335	+323	−12
200	98,36	+375	+342	−33
∞	100,00	—	+362	—

Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:

$$y = -12{,}02317\,x + 0{,}225568\,x^2 - 0{,}000691124\,x^3.$$

Bei Ameisensäure und Essigsäure sind die Mischungswärmen sehr klein und die Thomsenschen Beobachtungen zeigen daher hier nicht den sonstigen glatten Verlauf. Speziell bei der Essigsäure, deren Mischungswärmen bei konzentrierten Lösungen negativ sind, um dann erst bei verdünnteren Lösungen positiv zu werden, wird wegen der kleinen Absolutwerte die relative Abweichung bisweilen sehr groß. Die Richtung der Kurve wird aber durch die Gleichung für y verhältnismäßig recht genau wiedergegeben, so daß die Werte für die Verdünnungswärme auch hier recht vertrauenswürdig sein dürften. Das gleiche läßt sich von der Ameisensäure sagen.

Wollte man für Essigsäure die Absolutwerte möglichst richtig in ihrem Verlaufe wiedergeben, so müßte man der Beobachtung in nächster Nähe des Durchgangs durch Null ein besonders hohes Gewicht beilegen, da ja mit großer Genauigkeit entschieden werde, ob eine Wärmetönung + oder − ist.

Tabelle VI. Phosphorsäure.

Molekulare Mischungswärme beim Mischen von 1 Gramm-Molekül H_3PO_4 mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Prozente Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 H_3PO_4 n. Thomsen	Berechneter Wert y	Δ
1	15,53	1741	1740	− 1
3	35,55	3298	3301	+ 3
9	62,34	4509	4516	+ 7
20	76,83	4938	4909	−29
50	90,21	5169	5193	+24
100	94,86	5269	5285	+16
200	97,35	5355	5335	−20
∞	100,00	—	5388	—

Formel zur Berechnung von y, abgeleitet unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:

$$y = 129{,}24475\,x - 1{,}1720324\,x^2 + 0{,}0041839051\,x^3.$$

Außerordentlich günstig liegt die Sache bei der Phosphorsäure, wo die Differenz der berechneten gegen die Thomsenschen Werte nur ein einziges Mal $^1/_2$ Proz. erreicht.

Zum Schlusse seien noch die Bemühungen erwähnt, die Thomsenschen Beobachtungen an Salpetersäure und Schwefelsäure durch eine einzige Gleichung für das ganze Gebiet in geschlossener Form darzustellen. Der Erfolg ist hier nicht sehr zufriedenstellend. Die beiden Tabellen VII u. VIII geben die nach den neuen Gleichungen berechneten Werte neben den durch die Thomsensche Formel gegebenen.

Für die Salpetersäure liegt die Sache noch verhältnismäßig günstig, obgleich die Thomsensche Formel in dem von ihr beherrschten Gebiete viel besser ist, als die neue, deren

Tabelle VII. Salpetersäure.

Molekulare Mischungswärmen beim Mischen von 1 Gramm-Molekül HNO_3 mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Proz. Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 HNO_3 nach Thomsen	Berechneter Wert nach Thomsens Formel y_{Th}	Δ_{Th}	Berechneter Wert Neue Formel y	Δ
0,5	12,51	2005	2008	+ 3	1987	— 18
1	22,24	3285	3285	0	3299	+ 14
1,5	29,93	4160	4160	0	4197	+ 37
2,5	41,68	5276	5301	+ 25	5344	+ 68
3	46,18	5710	5690	— 20	5714	+ 4
5	58,84	6655	6668	+ 13	6555	—100
10	74,09	7318	7646	+ 328	7200	—118
20	85,12	7458	8257	+ 799	7432	— 26
40	91,96	7436	8601	+1165	7483	+ 47
80	95,79	7421	8783	+1362	7502	+ 81
100	96,62	7439	8821	+1382	7478	+ 39
160	98,30	7450	8878	+1428	7469	+ 19
320	98,93	7493	8926*)	+1433	7466	— 27
∞	100,00	—	(8974)	—	7457	—

*) Nicht 8827, wie bei Thomsen steht.

Thomsens Formel, bis $n = 5$ vorzüglich, bei höheren Werten von n völlig versagend:

$$y_{Th} = \frac{n \cdot 8974}{n + 1{,}737}.$$

Neue Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenscher Werte:

$$y = 172{,}70321\, x - 1{,}128557\, x^2 + 0{,}001472092\, x^3.$$

Fehler an einigen Stellen über 1 Proz. hinausgehen. Hier kann man wenigstens von einem erheblichen Erfolg auf dem von der Thomsenschen Formel nicht umfaßten Gebiete reden, und es dürfte daher die neue Formel eben

Tabelle VIII. Schwefelsäure.

Molekulare Mischungswärmen beim Mischen von 1 Gramm-Molekül H_2SO_4 mit n Gramm-Molekülen Wasser.

n	Gewichts-Proz. Wasser x	Beobachtete Wärmetönung für 1 H_2SO_4 nach Thomsen	Berechneter Wert nach Thomsens Formel y_{Th}	Δ_{Th}	Berechneter Wert Neue Formel y	Δ
1	15,53	6379	6382	+ 3	6289	— 90
2	26,88	9418	9404	— 14	9514	+ 96
3	35,55	11137	11167	+ 30	11350	+213
5	47,90	13108	13135	+ 27	13228	+120
9	62,34	14952	14886	— 66	14666	—286
19	77,74	16256	16315	+ 59	15870	—386
49	89,99	16684	17228	+540	16681	— 3
99	94,79	16858	17541	+683	17016	+158
199	97,35	17065	17700	+635	17365	+300
399	98,66	17313	17780	+467	17505	+192
799	99,32	17641	17820	+179	17577	— 64
1599	99,66	17857	17840	— 17	17614	—243
∞	100,00	—	17860	—	17821	—

Thomsens Formel, bis $n = 19$ gut, bei höheren Werten versagend:

$$y_{Th} = \frac{n \cdot 17860}{n + 1{,}7983}.$$

Neue Formel zur Berechnung von y unter gleichmäßiger Verwertung sämtlicher Thomsenschen Werte erhalten (bietet keinerlei Vorzug vor der Thomsenschen Formel):

$$y = 484{,}95217\, x - 5{,}530611\, x^2 + 0{,}0244632\, x^3.$$

Tabelle IX. Molekulare Mischungswärmen.

Name der Säure	Wärmetönung y als Funktion des Wassergehalts x in Gewichtsprozenten
Chlorwasserstoffsäure	$y = 252{,}28808\, x - 0{,}09894092\, x^2 - 0{,}006995567\, x^3$
Bromwasserstoffsäure	$y = 643{,}34335\, x - 7{,}344342\, x^2 + 0{,}02919380\, x^3$
Jodwasserstoffsäure	$y = 760{,}4683\, x - 10{,}130416\, x^2 + 0{,}044749136\, x^3$
Ameisensäure	$y = 10{,}8022\, x - 0{,}208496\, x^3 + 0{,}00115075\, x^3$
Essigsäure	$y = -12{,}02317\, x + 0{,}225568\, x^2 - 0{,}000691124\, x^3$
Phosphorsäure	$y = 129{,}24475\, x - 1{,}1720324\, x^2 + 0{,}0041839551\, x^3$
Salpetersäure	$y = 172{,}70321\, x - 1{,}128557\, x^2 + 0{,}001472092\, x^3$
Schwefelsäure	$(y = 484{,}95317\, x - 5{,}530611\, x^2 + 0{,}02446320\, x^3).$

Tabelle X. Differentiale Verdünnungswärmen.

Name der Säure	Wärmetönung beim Hinzubringen von 1 Gramm-Molekül = 18,02 Gramm. Wasser zu einer unendlich großen Menge Lösung, die x Gewichtsprozente Wasser enthält
Chlorwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}2464 - 0{,}0009775\, x - 0{,}00010368\, x^2)\ (100 - x)^2$
Bromwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}4348 - 0{,}032755\, x + 0{,}00019530\, x^2)\ (100 - x)^2$
Jodwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}0723 - 0{,}028568\, x + 0{,}00018929\, x^2)\ (100 - x)^2$
Ameisensäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}04234 - 0{,}001635\, x + 0{,}00001352\, x^2)\ (100 - x)^2$
Essigsäure	$\frac{dy}{dn} = (-0{,}04007 + 0{,}001353\, x - 0{,}00000622\, x^2)\ (100 - x)^2$
Phosphorsäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}23782 - 0{,}0043131\, x + 0{,}000023096\, x^2\ (100 - x)^2$
Salpetersäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}49392 - 0{,}0064542\, x + 0{,}000012630\, x^2)\ (100 - x)^2$
Schwefelsäure	$\left[\frac{dy}{dn} = (0{,}89231 - 0{,}020352\, x + 0{,}00013504\, x^2)\ (100 - x)^2\right]$

wegen ihrer Allgemeingültigkeit über das ganze Gebiet vielleicht doch den Vorzug verdienen. Dagegen kann ich bei der Schwefelsäure keinen erheblichen Fortschritt erkennen, denn es ist der charakteristische Verlauf der Kurve bei der Schwefelsäure (siehe Figur 2), wie eine einfache Überlegung zeigt, keinesfalls prägnant durch eine Gleichung der von mir gewählten Form wiederzugeben. Hier müßte neben die für konzentrierte Lösungen bewährte Gleichung Thomsens eine zweite nur für die Lösungen von 70—100 Proz. Wasser gültige Formel gestellt werden. Wie wenig die für das ganze Gebiet gültige neue Formel für die Schwefelsäure selbst für die verdünnten Lösungen an Leistungsfähigkeit vor der ursprünglichen Thomsenschen Gleichung voraus hat, erhellt daraus, daß sich aus ihr für den Fall der Versuche v. Steinwehrs eine fast ebenso falsche Verdünnungswärme berechnet als vermittels der alten Thomsenschen Gleichung (39 statt 41).

Ich stelle nunmehr zusammen die neuen Gleichungen für die molekularen Mischungswärmen und die aus ihnen folgenden differentialen Verdünnungswärmen.

Mischt man ein Grammolekül der betreffenden Säure mit soviel Wasser, daß das Gemisch x Gewichtsprozente Wasser enthält, so erhält man folgende Wärmetönungen (Tabelle IX):

Aus diesen Gleichungen ergeben sich für die differentialen Verdünnungswärmen $\frac{dy}{dn}$ die folgenden Wärmetönungen, die also definiert sind als die Wärmemengen, welche entstehen, wenn man zu einer unendlich großen Menge einer Lösung der betreffenden Säure von einem Wassergehalt von x Proz. ein Grammolekül Wasser zusetzt. (Siehe Tabelle X.)

Hoffentlich hat die auf die Berechnung der wertvollen Thomsenschen Beobachtungen verwendete Mühe den Erfolg, daß bei späteren Prüfungen der Kirchhoffschen Formel in größerem Umfange als bisher auf das von Thomsen beschaffte einwandfreie Material zurückgegriffen wird. Der Verfasser hofft auch für sein Teil im Laufe der nächsten Jahre zur Erweiterung und Verwertung desselben beitragen zu können.

Inzwischen sei mir nur noch gestattet, auf den eigenartigen Verlauf der Verdünnungswärmen bei Essigsäure und Ameisensäure hinzuweisen, welche in Figur 4 skizziert sind. Bei der Essigsäure mit einem negativen Anfangswerte beginnend, wird die Verdünnungswärme bei etwa 35 Proz. Wassergehalt positiv, um dann mit steigendem Wassergehalt durch ein Maximum gehend, schließlich Null zu werden. Noch eigenartiger ist der Verlauf bei der Ameisensäure, wo die Verdünnungswärme zu-

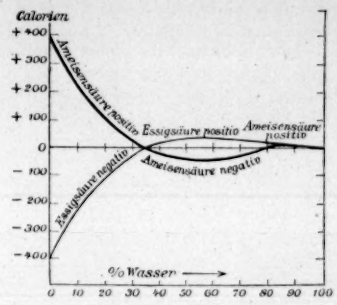

Fig. 4.

nächst positiv, bei etwa 35 Proz. Wassergehalt Null, dann durch ein Minimum gehend, bis gegen 80 Proz. Wassergehalt negativ ist, um dann nochmals positiv und schließlich Null zu werden. Es wäre überaus interessant, wenn dieser Verlauf namentlich das zweite positive Gebiet der Ameisensäure direkt experimentell verifiziert werden könnte, wenn auch nur dem Vorzeichen nach, da eine messende Bestimmung wegen der überaus kleinen Werte der Verdünnungswärme auf sehr erhebliche Schwierigkeiten stoßen dürfte. Der Verfasser ist übrigens in der Lage, demnächst über eine ganze Anzahl von ihm aufgefundener Fälle zu berichten, in welchen die Verdünnungswärme einen ähnlich eigenartigen Verlauf hat.

Göttingen, 11. August 1905.

(Eingegangen 11. August 1905.)

Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer.

Von Hans Lehmann.

Zum Studium des Wesens und der Wirkung stehender Lichtwellen eignet sich bekanntlich in hervorragender Weise die Lippmannsche Versuchsanordnung zur direkten Farbenphotographie. Die Erscheinungen, welche hierbei durch homogenes Licht hervorgebracht werden, sind nunmehr nach jeder Richtung hin theoretisch vollkommen einwandfrei behandelt worden[1]), während die praktisch längst realisierte Wiedergabe von Mischfarben von der theoretischen Seite noch nicht einwandfrei erklärt worden ist.

So hat z. B. Lippmann[2]) selbst eine Theorie der Mischfarbenphotographie gegeben, welche sich auf folgende zwei Voraussetzungen gründet:

1) O. Wiener, Ann. d. Physik **69**, 488, 1899.
2) G. Lippmann, Journal de phys. (3), 102, 1894.

Lippmann nimmt an, daß für jede Elementarwelle des heterogenen Strahles in der empfindlichen Schicht der photographischen Platte eine periodische Verteilung des Silberniederschlags entsteht, so daß in der Schicht eine Art von Tiefengitter zustande kommt, welches aus einer unendlich großen Anzahl von sich gegenseitig durchdringenden Systemen paralleler reflektierender Ebenen zusammengesetzt ist, von denen ein jedes dadurch charakterisiert ist, daß der äquidistante Abstand seiner Elementarspiegel gleich der halben Wellenlänge der einwirkenden Elementarwelle ist.

Die Wirkungsweise eines solchen Tiefengitters in der photographischen Schicht (bei der Betrachtung des fertigen Bildes im reflektierten Lichte), sei nun einfach so zu erklären, daß ein jedes durch eine Elementarwelle hervorgebrachte System so wirkt, als wäre es allein in der Schicht vorhanden, also wie bei Einwirkung homogenen Lichtes nach der oben angegebenen Theorie der Farben dünner Blättchen zu erklären.

Ferner setzt Lippmanns Theorie „Isochromatismus" der photographischen Platte voraus, d. h. daß die Platte für alle Farben gleichstark empfindlich ist.

Eine Anzahl Versuche, die ich im Laufe der letzten Jahre anstellte[1]), haben zu wesentlich anderen Grundlagen für eine neue Theorie geführt.

Wenn die Wirkung eines heterogenen Lichtstrahles eine solche ist, wie oben angegeben, so müßte man durch Anhäufung von einer beliebigen endlichen Anzahl homogener (etwa spektraler) Lichtstrahlen denselben Effekt erzielen. Es zeigte sich aber, daß in Wirklichkeit nur zwei, in besonders günstigen Fällen drei homogene Farben an ein und derselben Stelle der Platte zu gleicher Zeit reflektiert werden können. Dabei ist es gleichgültig, ob die verschiedenen Farben zugleich oder nacheinander einwirken.

Die photographische Wiedergabe eines heterogenen Strahles, wie ihn etwa ein farbiger Gegenstand aussendet, muß also in ganz anderer Weise erklärt werden.

Hierbei gehe ich von der Dichtenverteilung des Silberniederschlags aus, welcher unter der Einwirkung zweier oder mehrerer superponierter stehender Wellen verschiedener Schwingungsdauer entsteht, und finde schließlich für einen heterogenen Strahl eine Dichtenkurve, welche je nach bestimmten Annahmen dem Verlauf folgender Ausdrücke ähnlich ist:

$$D \sim \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 2 f(\lambda) \cos \frac{2 \pi z}{\lambda} \, d\lambda \right),$$

oder:

$$D \sim \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 4 f^2(\lambda) \cos^2 \frac{2 \pi z}{\lambda} \, d\lambda .$$

Hierin ist z die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes senkrecht zur Schicht und $f^2(\lambda)$ die photochemisch gemessene Intensität des einwirkenden Lichtes, oder die Farbe des Objektes, wenn die Farbenkurve der Platte mit der des Auges übereinstimmt (was neuerdings in leichter Weise durch mein Kompensationsfilter[1]) erzielt werden kann).

Man erhält also durch Einwirkung eines heterogenen Lichtstrahles wieder eine periodische Verteilung der Dichte, welche aber im allgemeinen nur eine einzige Periode aufweist.

Dabei klingt die „Amplitude" dieser Dichtenkurve nach Art einer gedämpften Schwingung rasch ab, wie obige Formel lehrt; die Anzahl der dünnen Blättchen (oder Lamellen, oder Elementarspiegel), wird aber wesentlich geringer sein, als wenn eine homogene Farbe eingewirkt hätte, was ich auch experimentell beweisen konnte. Es wird somit die reflektierte Farbe des fertigen Bildes entsprechend unreiner, aber in der Tat eine heterogene Farbe werden, und zwar bei geeigneten Versuchsbedingungen (Kompensationsfilter) ganz der Farbe des Objektes entsprechend.

Das ist der Fall des eindeutig gefärbten Körpers, wenn also $f(\lambda)$ im Intervall λ_1 bis λ_2 nur ein Maximum aufweist.

Besitzt $f(\lambda)$ zwei oder drei Maxima, so entstehen in der Dichtenverteilung zwei oder drei den Maximis entsprechende Periodizitäten; das ist der Fall der „mehrdeutig" gefärbten Körper und die Wiedergabe ihrer Farbe ist wie bei den obenerwähnten spektralen Mischfarben zu erklären.

Richtet man das Spektroskop auf einen weißen Körper, so erhält man ein Spektrum ohne erkennbares Maximum; offenbar ist dann

$$f(\lambda) = \text{constans},$$

und es entspricht diese Annahme der oben gemachten Voraussetzung Lippmanns: des Isochromatismus der Platte.

Führt man jedoch diese Bedingung in eine der oben gegebenen Formeln für die Dichtenverteilung des Silberniederschlags ein, so erhält man eine der mittleren Wellenlänge des Intervalls λ_1 bis λ_2 (welches jetzt das ganze sichtbare Spektrum umfaßt), entsprechende Periodizität, so daß in diesem Falle das fertige Bild

1) Z. B. H. Lehmann, „Zum Problem der Mischfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen", Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 165, 1905; H. Lehmann, „Lippmannsche Spektra II. und III. Ordnung in natürlichen Farben", diese Zeitschr. **6**, 1, 17, 1905.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 169, 1905.

im reflektierten Lichte nur ein gewisses Blaugrün zeigen kann, aber niemals Weiß.

Also schon vom theoretischen Standpunkt aus müssen wir die Voraussetzung des strengen Isochromatismus fallen lassen, welche Eigenschaft die photographische Platte in Wirklichkeit auch gar nicht aufweist. Selbst die am besten sensibilisierte photographische Platte zeigt bei genauer Prüfung meistens in der Gegend der Fraunhoferschen Linie ein Minimum der Empfindlichkeit, so daß in Wirklichkeit auch bei der photographischen Wiedergabe eines weißen Objektes in der photographischen Schicht wenigstens zwei Periodizitäten entstehen.

Aber das vom fertigen Bilde reflektierte Licht wird nur dann die Empfindung des Weiß im Auge erwecken, wenn die Periodizitäten komplementären Wellenlängen entsprechen. Auch diese Bedingung ist durch mein Kompensationsfilter leicht zu realisieren, so daß es in der Tat mit Sicherheit gelingt, ein reines Weiß zu photographieren.

Natürlich kann das Weiße, je nach der verwendeten Plattensorte oder nach der Art des Kompensationsfilters, auch durch drei Periodizitäten in der Schicht entstehen, da ja auch drei mehr oder weniger homogene Farben sich zu Weiß ergänzen können.

Es ist aber einleuchtend, daß nach dieser Theorie eine in ein Minimum von $f(\lambda)$ fallende Farbe nicht ganz in der richtigen subjektiven Wertigkeit wiedergegeben wird, wenn zugleich ein Weiß richtig erscheinen soll, welche Verhältnisse in der Tat der Wirklichkeit entsprechen.

Es ist somit der bisher für sehr kompliziert gehaltene Vorgang der photographischen Wiedergabe heterogener Mischfarben auf den einfachen Fall der Wiedergabe homogener Farben bezw. spektraler Mischfarben zurückgeführt worden.

Die hier angedeutete Theorie der direkten Mischfarbenphotographie stützt sich lediglich auf die Untersuchung des von Lippmann-Platten reflektierten Lichtes, auf welche spektrale und heterogene Mischfarben eingewirkt hatten, sowie auf die unter Berücksichtigung der bekannten photochemischen Gesetze wie Induktion etc. analytisch ermittelte Dichtenkurve des Silberniederschlags in der Schicht der photographischen Platte.

Erst nach Ausarbeitung dieser Theorie unternahm ich eine einwandfreie Prüfung derselben in der schon von R. Neuhauß[1]) angegebenen Richtung durch mikroskopische Beobachtung feiner Schnitte senkrecht durch die entwickelte Schicht der Platte.

Die Trockenplattenfabrik Krauseder & Co. in München (welche neuerdings „kornlose" Platten nach meinen Angaben für die Lippmann-Photographie in den Handel bringt), war so liebenswürdig, mir einige „abziehbare" kornlose Platten herzustellen, mit welchen ich spektrale und heterogene Mischfarben aufnahm.

Herr Dr. A. A. Böhm von der Münchener Anatomie hatte die Freundlichkeit, durch diese Mischfarbenaufnahmen eine große Anzahl ganz vorzüglicher Schnitte mittels des Mikrotoms auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Wie man ohne weiteres sieht, muß durch die Superposition stehender Wellen verschiedener Schwingungsdauer eine dem Verlauf einer „Schwebung" analoge Dichtenverteilung in der Schicht entstehen, und gerade diese „optischen Schwebungen" sind an den Präparaten in Form von Lamellen ganz überraschend zu erkennen.

Die Form und Größe dieser Schwebungen hängt sehr ab von dem Grade der Kommensurabilität der Wellenlängen des wirksam gewesenen Lichtes; durch geeignete Wahl der einwirkenden Farben richtete ich es meistens so ein, daß die Periode der Schwebung ungefähr 1 μ in der Gelatineschicht wurde, so daß also die entsprechenden Lamellen schon bei schwacher Vergrößerung und geringer Apertur zu sehen sind.

So zählte ich z. B. bei einem Präparate spektraler Mischfarben ungefähr 40 solcher Schwebungslamellen von 1 μ Abstand.

Außer den der Schwebung entsprechenden Lamellen sind aber zwischen je 2 dieser Lamellen noch eine Anzahl feinere von immer enger werdendem Abstand vorhanden, welche den halben Wellenlängen der wirksam gewesenen Farben entsprechen. Die erkennbare Anzahl hängt natürlich sehr von der Güte des Mikroskops ab, die sich fast berührenden wird man überhaupt niemals trennen können. Sehr weit wird man hierbei mit den neuen mikrophotographischen Apparaten von Zeiß in Jena kommen, bei welchen das Auflösungsvermögen durch Anwendung des äußersten noch durch Luft gehenden Ultravioletts um ein Vielfaches vergrößert wird.

Die beschriebenen Präparate bilden somit für mikroskopische Apparate künstliche „Testobjekte", welche den Vorteil haben, daß die Abstände der zu trennenden Lamellen nach den Wellenlängen des Lichtes, welches sie erzeugte, aufs genaueste bekannt sind.

Reproduktionen von Mikrophotographien dieser Präparate werden dem im Herbst erscheinenden Buche über meine Untersuchungen über direkte Farbenphotographie beigegeben.

Auch an dieser Stelle erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. H. Ebert meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das freundliche

1) R. Neuhauß, Wied. Ann. **65**, 165, 1898.

Interesse, welches er meinen Arbeiten entgegenbrachte.

München, Physik. Institut der Technischen Hochschule, August 1905.

(Eingegangen 15. August 1905.)

Die Theorie der relativen Bewegung und ihre Anwendung auf Bewegungen auf der Erdoberfläche.

Von L. Tesař.

1. In seinen Ausführungen gelangt Herr Denizot[1]) zu dem Ergebnis, daß die gleichmäßige Drehung der Schwingungsebene beim Foucaultschen Pendel nicht der Coriolisschen Kraft, sondern den Zentrifugalkräften des Massenmittelpunktes in bezug auf die augenblickliche Rotationsachse des Bezugsachsensystems zugeschrieben werden müsse, und daß erstere Kraft nur gewisse störende Nebenerscheinungen, also Größen zweiter Annäherung, hervorrufen könnte. In der bisher größtenteils festgehaltenen Betrachtungsweise wird aber beiden Kräften gerade die entgegengesetzte Wirkung zugewiesen und zwar — wie mich dünkt — mit Recht. Im nachfolgenden möchte ich mir daher erlauben, einiges zur Bekräftigung dieser bisherigen Ansicht vorzubringen. Ich will mich wie Herr Denizot auf die Anwendung der Sätze der relativen Bewegung auf die Erddrehung beschränken. Sowohl die Lagrangeschen Gleichungen, auf welche Herr Denizot hingewiesen hat, als auch eine elementarere, doch durchsichtigere Ableitung auf Grund der Slesserschen Gleichungen[2]) führen rasch zum Clairautschen Theorem der relativen Bewegung, welches für einen Massenpunkt (auf den wir uns in den zu betrachtenden Fällen beschränken können) den Ansatz gibt

$$\left.\begin{aligned} x'' = X + 2y'\Theta_3 - 2z'\Theta_2 - A_1 x \\ - B_1 y - C_1 z - D \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

und zwei ähnliche Gleichungen für die y- und z-Achse.[3])

Hierbei sind x, y, z die Koordinaten des Massenpunktes in bezug auf ein bewegliches Achsensystem; X, Y, Z die beschleunigenden parallel zu den Achsen dieses Systems wirkenden Kräfte; Θ_1, Θ_2, Θ_3 die Komponenten der augenblicklichen Winkelgeschwindigkeit Θ, mit welcher sich das Bezugssystem um die instantane Achse $O\mathfrak{J}$ dreht; endlich A_1, B_1, C_1, $A_2, B_2 \ldots D$, E und F Konstanten. Die zweiten und dritten Glieder auf der rechten Seite entsprechen den Coriolisschen Zentrifugalbeschleunigungen. Die vier letzten Terme drücken die sogenannte Führungsbeschleunigung aus (Lüroth); sind nämlich x, y und z konstant, ist also der Massenpunkt mit den Achsen starr verbunden, so entsprechen sie seiner Beschleunigung

2. Nach den Lagrangeschen Gleichungen ergibt sich für die Lagrangesche Funktion

$$L = R + N\Theta + \tfrac{1}{2}\mathfrak{J}\Theta^2 + U^1) \quad (2)$$

Hierin bedeutet R die lebendige Kraft der relativen Bewegung des Massenpunktes gegen das bewegliche Achsensystem, N die Winkelbewegungsgröße der relativen Bewegung um die instantane Achse, $\mathfrak{J}$ das Trägheitsmoment des Massenpunktes (Körpers) um dieselbe. U ist die Kräftefunktion der Erdanziehung (die Schwere betrachte ich als Resultante der Erdanziehung und der Zentrifugalkraft). Bewegt sich der Anfang des Achsensystems, so ist er durch fingierte Kräfte und entgegengesetzte Geschwindigkeiten zur Ruhe zu bringen, wodurch zu U noch ein additives Glied hinzukommt. Aus (2) folgt nach dem bekannten Ansatz

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial x'} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0.$$

das Gleichungssystem (1). Man erkennt dadurch, daß in den Konstanten A, B, C einerseits die von der Zentrifugalkraft des Massenpunktes bezl. der instantanen Rotationsachse herrührenden Glieder (die partiellen Differentialquotienten von $\frac{1}{2}\mathfrak{J}\Theta^2$ nach den beweglichen Koordinaten), andererseits die der Tangentialkraft entsprechenden enthalten sind. Die Konstanten D, E, F sind die Komponenten der auf den Koordinaten-Anfangspunkt wirkenden beschleunigenden Kräfte. Aus (2) folgt ein erstes Integral der Lagrangeschen Gleichungen mittels des Prinzips von der Erhaltung der Energie.

3. Ein Zurückgehen auf die oben herangezogenen Slesserschen Gleichungen lehrt, daß

$$\left.\begin{aligned} A_1 = -(\Theta_2^2 + \Theta_3^2),\ B_1 = \Theta_1\Theta_2 - \Theta_3', \\ C_1 = \Theta_1\Theta_3 + \Theta_2' \text{ etc.} \\ D = p' - q\Theta_3 + r\Theta_2, \text{ woraus sich } E \text{ und } F \\ \text{durch zyklische Vertauschung ergeben.} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

p, q, r sind die Geschwindigkeitskomponenten des Koordinaten-Anfangspunktes bezl. der beweglichen Achsen.

4. Wählen wir als Koordinatensystem auf der Erde ein solches, daß die Vertikale (also die Senkrechte auf der Wasserfläche, nicht die zum Erdmittelpunkte gerichtete Gerade) die z-Achse (positive Richtung nach oben), die Tangente an den Meridian die x-Achse (positive R. nach Süden), die auf beiden nach

1) Denizot, diese Zeitschr. 6, 342, 1905.
2) Cambridge Qu. Journ. Bd. 2, 1858.
3) Routh, Die Dynamik der Systeme starrer Körper (1898), II., Seite 23.

1) Routh, a. a. O. Seite 41 ff.

Westen gerichtete Senkrechte die positive y-Achse bedeutet, so ist, wenn die Winkelgeschwindigkeit der Erde mit ω, der Winkel der Vertikalen mit der Erdachse mit $90 - \varphi$ bezeichnet wird:

$\Theta_1 = \omega \cos \varphi$, $\Theta_2 = 0$ $\Theta_3 = -\omega \sin \varphi$.

(φ ist nichts anderes als die geogr. Breite oder die Polhöhe des Versuchsortes).

Der positive Drehungssinn ist der gewöhnliche, in welchem die x-Achse um die z-Achse gedreht werden muß, um in die y-Achse zu gelangen.

Wir erhalten hiermit nach (1)

	Coriolissche K.	Zentrifugalkr. bezl. d. inst. Achse.	
x''	$= -2y'\omega \sin\varphi$	$+ x\omega^2 \sin^2\varphi + z\omega^2 \sin\varphi\cos\varphi + X_1$	
y''	$= 2z'\omega\cos\varphi + 2x'\omega\sin\varphi$	$+ y\omega^2 + Y_1$	(4)
z''	$= -2y'\omega\cos\varphi$	$+ x\omega^2\sin\varphi\cos\varphi + z\omega^2\cos^2\varphi + Z_1 - g$	

Hierin haben X_1, Y_1, Z_1 gleich zu erklärende Bedeutung. Es folgt nämlich für D, E und F aus (3), weil $p = 0$, $q = -\omega b$, $z = 0$ (wo b der Abstand des Versuchsortes von der Erdachse ist)

$D = -\omega^2 b \sin\lambda$, $E = 0$, $F = -\omega^2 b \cos\lambda$.

Dies hätte auch direkt aus der Figur abgelesen werden können, wenn wir die zur Ruhelegung des Koordinatenursprungs hinzuzufügende Zentrifugalbeschleunigung $\omega^2 b$ zerlegen. Die Resultante von $\omega^2 b$ und der Erdanziehung g gibt die in die Vertikale fallende Beschleunigung der Schwere g. Daraus folgt, daß X_1, Y_1, Z_1 die auf den Massenpunkt wirkenden äußeren Kräfte mit Ausnahme der Erdanziehung bedeuten. (Letztere ergänzt sich in der ersten Gleichung mit D zu Null, in der letzten mit F zu $-g$). Der Ansatz (4) entspricht demnach den Forderungen Herrn Denizots, er stimmt eben (nach Routh) mit den von Poisson gegebenen Gleichungen überein.[1])

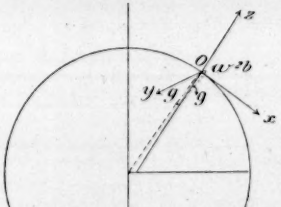

Fig. 1.

Für die Verwertung der Gleichungen (4) ist es wichtig zu bemerken, daß beim Beibehalten der kleinen Glieder mit ω^2 der Unterschied in der Schwerebeschleunigung im Ausgangspunkte O und im Punkte (x, y, z) berücksichtigt werden muß. Denn dieser ist angenähert

$$Z_1 = \frac{2gz}{R},$$

wo R den Erdradius bezeichnet. Da nun $\frac{2g}{R}$ größer als ω^2 ist, so darf Z_1 nicht vernachlässigt werden.

5. Nun ist doch ohne weiteres aus den Differentialgleichungen (4) ersichtlich, daß gegen die Glieder, welche von der Coriolisschen Kraft herrühren, die von der anderen Zentrifugalkraft stammenden vernachlässigt werden dürfen. Denn diese sind von der Größenordnung ω^2, wo $\omega = \frac{2\pi}{86164}$. — Sicherlich kann aber ihre Wirkung nie die der ersteren übertreffen. Herr Denizot wendet nun ein, daß infolge des Hin- und Hergehens des Pendels die Wirkung der Coriolisschen Kraft verschwinden müsse, bezw. auf bloße Störungen herabsinke. Aber gerade die Änderung der Coriolis-Kraft mit der Änderung der Geschwindigkeitsrichtung ermöglicht erst die stete Drehung der Schwingungsebene. Würde die Coriolissche Kraft in ihrer Richtung unabhängig von der Geschwindigkeitsrichtung sein (bestände sie also aus Gliedern wie y'^{2n}), dann würde der von Herrn Denizot dargestellte Fall eintreten. Leiten wir nun aus (4) die angenäherten Differentialgleichungen ab für eine nahezu in der x y-Ebene stattfindende (horizontale) Bewegung. Wir vernachlässigen die Glieder von der Ordnung ω^2, wobei wir z bezw. z' als von der Ordnung ω ansehen (langes Pendel, flacher Schuß). Es resultiert dann:

$$\left.\begin{aligned} x'' &= -2y'\omega\sin\varphi + X_1 \\ y'' &= 2x'\omega\sin\varphi + Y_1 \\ z'' &= 2x'\Theta_2 - 2y'\Theta_1 + Z_1 - g \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In der letzten Gleichung ist Θ_1 und Θ_2 geschrieben, da wir für die Gleichungen (5) die Richtungen der x- und y-Achse als beliebig im Horizont orientiert annehmen wollen. Die Glieder der Coriolisschen Beschleunigungen $-2z'\Theta_2$ und $2z'\Theta_1$ in den ersten beiden Gleichungen sind als von der Größenordnung ω^2 vernachläßbar.

6. Zum Vergleiche seien zuerst die Verhältnisse bei der Geschoßbewegung in flachen Flugbahnen (Kernschuß) betrachtet. Die Vertikalebene durch die Geschützrohrachse sei die

1) Journ. de l'École Polyt. 1838.

x z-Ebene. Für den Steigungswinkel α des Rohres und die Anfangsgeschwindigkeit V des Geschosses ist bei Nichtberücksichtigung des Luftwiderstandes nach der Zeit t

$$x = V t \cos \alpha.$$

Da $X_1 = 0$ und $Y_1 = 0$, geben die Gleichungen (5)

$$y'' = 2 V \cos \alpha \, \omega \sin \varphi, \; y = x \, \omega \sin \varphi \, . \, t$$

d. h. die Abweichung geht (auf der nördlichen Halbkugel) von der Schußrichtung (Bewegungsrichtung) immer nach rechts. Würde nun im Punkte A (Fig. 2) in der Richtung nach O

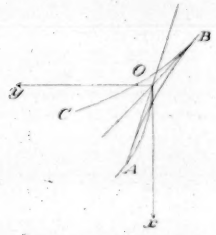

Fig. 2.

zurückgeschossen, so würde durch Rechtsabweichung das Geschoß etwa nach B gelangen. Ein Zurückschießen nach O triebe es nach C. Hieraus erkennt man doch unmittelbar die Möglichkeit der Rechtsdrehung auch für das Foucaultsche Pendel infolge der Coriolisschen Kraft. Beim Foucaultschen Pendel liegen die Verhältnisse nur insofern anders, daß X_1 und Y_1 nicht Null, sondern durch die Spannung des Fadens bedingt sind. Eine elementarere Betrachtung verdeutlichere zunächst den Vorgang.[1] Das Pendel sei wieder in der x z-Ebene ausgelenkt. Es ist $X_1 = -n^2 x$, $Y_1 = -n^2 y$, wo n eine bekannte Konstante bedeutet. Um den Vorgang während einer einfachen Pendelschwingung zu verfolgen, wollen wir das mit y' behaftete sehr kleine Glied in der ersten der Gleichungen (5) vernachlässigen. Es ist dann $x'' = -n^2 x$, woraus folgt $x = a \cos n t$ und $y'' = -2 a n \sin n t \, . \, \omega \sin \varphi - n^2 y$.

a bezeichnet die Auslenkung in der x-Richtung. Man erhält für y

$$y = -2 a \omega \sin \varphi \int_0^t \sin n (t - t) \sin n t \, dt$$

$$= a \omega \sin \varphi \, . \, t \, . \cos n t - \frac{\sin n t}{n}.$$

Also für die Zeit einer einfachen Schwingung (bezl. der x-Achse), d. i. für $t = \frac{\pi}{n}$ wird

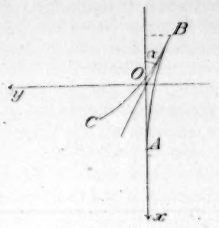

Fig. 3.

$y = b = -a \omega \sin \varphi \, . \, \frac{\pi}{n}$. Es hat sich die Pendelebene in der Zeit $\frac{\pi}{n}$ um den Winkel α nach rechts gedreht, wo

$$\measuredangle \alpha = \left| \frac{b}{a} \right| = \omega \sin \varphi \, . \, \frac{\pi}{n} \text{ (Fig. 3).}$$

Aus dieser Gleichung folgt das Sinusgesetz. Wählen wir B als neuen Ausgangspunkt, also BO als neue x-Achse, so gelangt das Pendel nach der nächsten einfachen Schwingung nach C usw. (die Figur ist der Deutlichkeit halber stark übertrieben). Hierdurch ist die Rechtsdrehung durch den Einfluß der Coriolisschen Kraft klargelegt.

Die beiden ersten Gleichungen (5) lassen die Bewegung auch als eine solche auffassen, als wenn sich der Massenpunkt ohne Rücksicht auf die Rotation der Erde bewegen würde, aber die x y-Ebene mit den Achsen sich unter ihm mit der Geschwindigkeit $-\omega \sin \varphi$ wegdrehte. Wir brauchen, um dies zu sehen, nur zu den Polarkoordinaten r und ϑ überzugehen. Multiplizieren wir die erste Gleichung mit y, die zweite mit x und subtrahieren wir die erste von der zweiten, so folgt

$$r^2 (\vartheta' - \omega \sin \varphi) = \text{Konst.}$$

d. h. wenn wir $\vartheta' - \omega \sin \varphi = \psi'$ setzen, also das Koordinatensystem sich in der eben bezeichneten Weise bewegen lassen, ist

$$r^2 \psi' = \text{Konst.}$$

Diese Gleichung entspricht in unserem Fall einer Ellipse oder einer Geraden (Fig. 4; diese Figur läßt sich auch leicht in Zusammenhang mit Fig. 3 bringen).

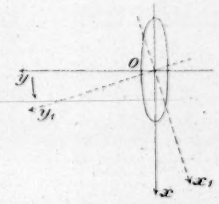

Fig. 4.

1) Man vergl. M. Koppe, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 10, 16—29, 1897.

Das Pendel selbst bewegt sich also mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega \sin \lambda$ um die Vertikale von Süd nach West. Und das ist wieder das Foucaultsche Phänomen. Es besteht eben kurz darin, daß in jedem Augenblick die Bewegungsrichtung infolge der Coriolisschen Zentrifugalkraft nach rechts abgelenkt wird. Ob dieses Rechts östlich oder westlich ist, ist für die Bedeutung der Sache gleichgültig. Daß die hier für kleine (horizontale) Schwingungen durchgeführten Betrachtungen sich im Prinzipe für größere nicht ändern können, erscheint mir selbstredend.

7. Freier Fall. Südablenkung. Anschließend sei es mir gestattet, eine kleine Überschlagsrechnung der theoretisch ja vorhandenen Südabweichung beim freien Fall zu geben. Setzen wir in (4) annäherungsweise $X_1 = 0$, $Y_1 = 0$, $Z_1 = \frac{2gz}{R}$ und führen wir in die kleinen mit ω^2 behafteten Glieder die Werte der ersten Annäherung ein

$\dot{x} = 0$, $y = -\frac{1}{3}\omega \cos\varphi \cdot g t^3$, $z = h - \frac{1}{2} g t^2$ [1]),

so folgt bei Vernachlässigung der Größen von der Ordnung ω^3

$$x'' = \omega^2 \sin\varphi \cos\varphi \cdot h + \tfrac{3}{2}\omega^2 \sin\varphi \cos\varphi \cdot g t^2$$

$$x = \tfrac{3}{4}\omega^2 \sin\varphi \cos\varphi \cdot h t^2;$$

für Reichs-Versuche zu Freiberg war

$h = 158{,}5$ m, $g = 9{,}811$ m, $\varphi = 50^0\ 57'$

(Kirchhoff). Daraus ist x ungefähr 0,01 mm.

1) Routh, a. a. O., Seite 29; Kirchhoff, Mechanik (1883), S. 92; Lorenz, Lehrb. d. techn. Physik (1902), I. S. 120.

Proßnitz (Mähren), 19. Juni 1905.

(Eingegangen 22. Juni 1905.)

Erwiderung auf eine von Herrn Rudzki bezüglich meines Aufsatzes: „Theorie der relativen Bewegung" veröffentlichte Bemerkung.

Von A. Denizot.

In dem Bulletin der Krakauer Akademie erhebt Herr Rudzki[1]) gegen die von mir[2]) veröffentlichte Arbeit gewisse, sachlich nicht gerechtfertigte Einwände. Zur Illustration der von Herrn Rudzki angewandten Schlußweise möchte ich nur folgendes anführen: Herr Rudzki glaubt den Beweis erbracht zu haben, daß gewisse von mir entwickelten Gleichungen „fehlerhaft" sind; denn „nehmen wir den denkbar einfachsten Fall, nämlich denjenigen, wo das Pendel sich in Ruhe befindet" — (hierbei meint Herr Rudzki einen Punkt der Vertikalen, also den Punkt, in welchem das Pendel die größte Geschwindigkeit hat) —, alsdann verschwinden nach Herrn Rudzki in den Bewegungsgleichungen die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen, und die erste der Gleichungen reduziert sich zu $w^2 \sin\varphi \cos\varphi \cdot l = 0$. „Also muß die Länge ($l$) des Pendels gleich Null sein. Dieser Widerspruch reicht hin, um zu beweisen, daß die Gleichungen fehlerhaft sind."! — Sollte Herr Rudzki, was man aus dem letzten Abschnitt seiner „Bemerkung" entnehmen könnte, den Zustand der relativen Ruhe gemeint haben, so beruhen auch dann seine Betrachtungen auf einer Verwechslung der Begriffe der Ruhe und Bewegung. In Anbetracht einer solchen eigentümlichen Schlußweise kann ich die von Herrn Rudzki gemachten Einwände nicht anerkennen.

1) l. c. S. 253, 1905.
2) l. c. S. 449, 1904; d. Zeitschr. **6**, 342, 1905.

Charlottenburg. Juli 1905.

(Eingegangen 22. Juli 1905.)

BESPRECHUNGEN.

H. **Ebert, Magnetische Kraftfelder.** Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion. Dargestellt auf Grund des Kraftlinienbegriffes. Zweite, vollkommen neubearbeitete Auflage. XII u. 415 S. mit 167 Figuren im Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1905. M. 7,—, gebunden M. 8,—.

Der Kraftlinienbegriff in seiner Anschaulichkeit ist zweifellos ein didaktisches Hilfsmittel von größtem Werte. Mit virtuoser Eleganz und Meisterschaft weiß Ebert in dem vorliegenden Buche den Feldbegriff für magnetische und elektromagnetische Probleme allerart zu verwenden, so eine möglichst leicht verständliche Einführung in den sonst teilweise recht komplizierten Gegenstand schaffend, die für die Studierenden der technischen Hochschulen wie der Universitäten von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein wird. Gegen die erste, seit Jahren vergriffene Auflage ist das Werk nach der theoretischen Seite hin eingeschränkt, nach der Seite der Anwendungen hin erweitert; so hat die fruchtbare Lehre vom magnetischen Kreise wie die allgemeine Behandlung der Dynamomaschinen Aufnahme gefunden. Das durch eine große Zahl vorzüglicher Figuren ausgestattete Werk bedarf keiner weiteren Empfehlung. E. Bose.

(Eingegangen 14. Juni 1905.)

Julius Thomsen, Systematisk gennemförte termokemiske undersögelsers numeriske og teoretiske resultater. (Numerische und theoretische Resultate systematisch durchgeführter thermochemischer Untersuchungen.) XII u. 472 S. Kopenhagen, danske Videnskabernes Selskabs Forlag. 1905.

Die umfassenden thermochemischen Untersuchungen Julius Thomsens sind bisher nur in deutscher Sprache zusammenfassend niedergelegt worden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß der berühmte Thermochemiker nunmehr in hohem Alter das Bedürfnis fühlt, auch in der Sprache seines Landes eine Darstellung seines Lebenswerkes zu geben. Unter Fortlassung der zahlreichen experimentellen Einzelheiten gibt Thomsen hier eine Übersicht über das von ihm in vielen Tausenden von Versuchen gesammelte Zahlenmaterial und dessen theoretische Bedeutung. Da wir die ausführlichen Darstellungen Julius Thomsens, wie gesagt, in deutscher Sprache besitzen, so dürfte das vorliegende Werk wohl nur in Dänemark und Norwegen auf größere Verbreitung rechnen können. Vor- und Schlußwort des dänischen Werkes aber dürfen auch den Kennern der ursprünglichen Ausgabe warm empfohlen werden, selbst wenn man infolge der heutigen schnell vorwärtsschreitenden Entwicklung dem greisen Forscher nicht mehr wird zustimmen können. E. Bose.

(Eingegangen 14. Juni 1905.)

Sir William Ramsay, Moderne Chemie. I. Teil: Theoretische Chemie. Ins Deutsche übertragen von Max Huth. gr. 8. VIII u. 159 S. mit neun in den Text gedruckten Abbildungen. Halle, Wilh. Knapp. 1905. M. 2,—.

Ramsays „Modern Chemistry" ist ein eigenartiges Werk und verdiente in der Tat, auch weiteren Kreisen deutscher Leser durch eine Übersetzung zugänglich gemacht zu werden. Es würde zu sehr ins einzelne führen, wollte man hier eingehend die Eigenart des Werkes erörtern, es sei daher lediglich das Inhaltsverzeichnis des vorliegenden Teiles gegeben, das Ramsays Buch schon an sich genügend charakterisiert. Kapitel 1 umfaßt den Begriff der Elemente, die Phlogistontheorie, die Entdeckung des Sauerstoffes, der festen Verbindungsverhältnisse, der Gesetze von Dalton und Gay-Lussac, der Avogadroschen Hypothese, Atom- und Molekulargewichte, das Gesetz von Dulong und Petit, die Begriffe der Äquivalenz und der Isomorphie. Kapitel 2 enthält die Gesetze der Gase und Lösungen, also die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac, Pfeffer und Raoult. Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den Dissoziationsvorgängen im weitesten Sinne, während das vierte die einzelnen Elemente, die Verfahren zu ihrer Gewinnung, ihre Einteilung und Valenz zum Gegenstande hat, auch werden hier die Verbindungen, ihre Strukturformeln, ihre Einteilung und die Nomenklatur behandelt. Das fünfte Kapitel bringt dann die Verfahren zur Bestimmung der Äquivalente der Elemente und der Molekulargewichte sowie eine Erörterung der Allotropieerscheinungen. Kapitel 6 ist ganz den Isomerieverhältnissen in ihrem weitesten Umfange gewidmet, hier werden optische und kristallographische Isomerie, Stereoisomerie und Tautomerie behandelt. Den Schluß des vorliegenden theoretischen Teiles macht ein Kapitel über den Energiebegriff. Diese Aufzählung läßt wohl zur Genüge den eigenartigen Aufbau des Ganzen erkennen. Was die Übertragung ins Deutsche betrifft, so verdient dieselbe volles Lob. E. Bose.

(Eingegangen 14. Juni 1905.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Es habilitierten sich: Dr. Karl Drucker für allgemeine und physikalische Chemie an der Universität Leipzig, Dr. Arthur Szarvasi für Physik an der deutschen technischen Hochschule in Brünn, Dr. Max Reinganum (bisher in Münster) für Physik in Freiburg i. B., Dr. O. Hauser für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule zu Berlin.

Privatdozent Dr. E. Pringsheim-Berlin wurde als ordentlicher Professor für theoretische Physik nach Breslau berufen. Professor Dr. Karl E. Guthe, Physiker an dem „Bureau of Standards", Washington, D. C., hat einen Ruf als Professor der Physik und Direktor des physikalischen Laboratoriums an der Staatsuniversität von Jowa angenommen. Der o. Professor der mathematischen Physik an der Universität Czernowitz Dr. O. Tumlirz wurde zum o. Professor an der Universität Innsbruck ernannt. Die Internationale seismische Vereinigung hat den Pester Astronomen Professor Dr. v. Kövesligethy zum Generalsekretär ernannt.

Es starben: der emeritierte Professor der Physik an der Universität Upsala Tobias-Robert Thalen, der frühere Professor für Maschinenbaukunde und Kinematik an der Technischen Hochschule in Charlottenburg Dr. Franz Reuleaux im Alter von 76 Jahren, der Direktor der meteorologischen Zentralanstalt in Zürich Dr. Robert Billwiller 57 Jahre alt.

Gesuche.

Dr. phil., Elektrotechniker

mit guten chemischen Kenntnissen **sucht** Stellung in Laboratorium oder Meßinstrumentenfabrik. Offerten unter **No. 202** an die Exped. d. Zeitschr., Leipzig, Königsstr. 2.

Für die Redaktion verantwortlich Privatdozent Dr. Emil Bose in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.